

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-040680

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

603G 5/05
603G 5/06
603G 9/08
603G 9/087

(21)Application number : 2001-051556

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.02.2001

(72)Inventor : FUJII AKITERU
RIN MAMORU
ISHIKAWA TOMOKO

(30)Priority

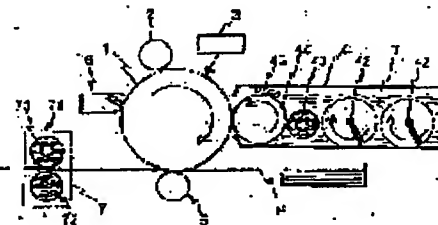
Priority number : 2000144962 Priority date : 17.05.2000 Priority country : JP

(54) IMAGE-FORMING METHOD AND IMAGE-FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image-forming method and an image-forming device by which an image high in gradation and resolution can be obtained, even under a fast process.

SOLUTION: In the image-forming method, a photoreceptor, having following photosensitive layer is subjected to digital image exposure, and a toner having 3 to 8 μm volume average particles size (DV) is used for the development of the electrostatic latent image formed by this image exposure. The photosensitive layer consists of laminated layers of a charge-generating layer containing at least oxytitanium phthalocyanine, showing a clear diffraction peak at 27.3° , with the for the Bragg angle ($2\theta \pm 0.2$) in X-ray diffraction for the $\text{CuK}\alpha$ line and a charge transfer layer containing polyester resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.11.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40680

(P2002-40680A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G	5/05	1 0 1	2 H 0 0 6
	5/06	3 7 1	2 H 0 6 8
	9/08		
		3 6 5	
		3 8 4	
9/087			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2001-51556(P2001-51556)

(22) 出願日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(31) 優先権主張番号 特願2000-144962(P2000-144962)

(32) 優先日 平成12年5月17日 (2000.5.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番2号

(72) 発明者 藤井 章照

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 臨 護

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

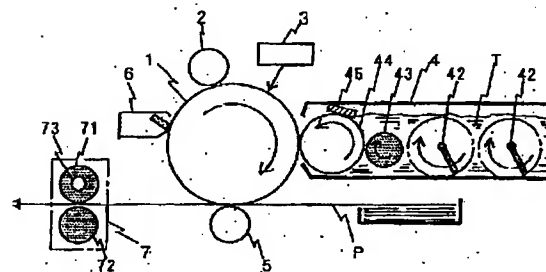
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 高速プロセス下においても高階調、高解像度の画像を得ることが出来る画像形成方法及び装置を提供する。

【解決手段】 少なくともCuK α 線におけるX線回折においてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、ポリエステル樹脂を含む電荷移動層が積層した感光層を有する感光体に対し、デジタル像露光を行い、この像露光で形成された静電潜像の現像に於いて、体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 8 \mu m$ であるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

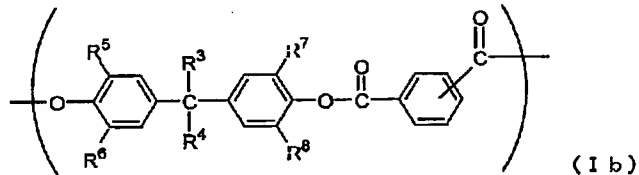
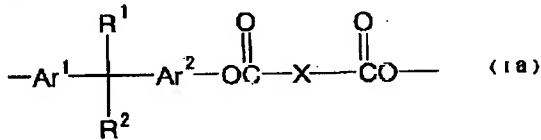


【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともCuK α 線におけるX線回折においてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$) 27.3°に明瞭な回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、ポリエステル樹脂を含む電荷移動層が積層した感光層を有する感光体に対し、デジタル像露光を行い、この像露光で形成された静電潜像の現像に於いて、体積平均粒径(D_v)が3~8 μ mであるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記ポリエステル樹脂が、一般式(I a)で表される構造単位を有する事を特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【化1】



(一般式(I b)中、R³、R⁴は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていても良いフェニル基を表す。また、R³、R⁴が互いに連結し環状構造を形成していても良い。R⁵~R⁸は各々独立して水素原子又はハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基を表す。)

円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長 (I I)

【請求項5】 トナーが少なくとも結着樹脂及び着色剤を含み、湿式重合法にて得られることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 トナーが少なくとも重合体一次粒子及び、着色剤粒子を凝集させて、粒子凝集体とする工程を経て得られることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 トナーが、フロー式粒子分析装置による粒径0.6 μ m~2.12 μ mの粒子の測定値が15個数%以下である請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 トナーが、体積平均粒径(D_v)と、個数平均粒径(D_N)の関係が、1.0 \leq D_v/D_N \leq 1.3の範囲である請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 トナー中にワックスを1~40%含有する請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 ワックスの融点が30~100℃である請求項9に記載の画像形成方法。

(一般式(I a)中、Ar¹及びAr²は各々独立して置換基を有しても良いベンゼン環を表し、Xは置換基を有しても良い二価の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いベンゼン環、置換基を有しても良いナフタレン環、置換基を有しても良いビフェニル環を表す。R¹及びR²は各々独立して水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有しても良いアシロキシ基、置換基を有しても良いアリールスルホキシ基を表し、R¹とR²は互いに連結して環状構造を形成していても良い。)

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂が、一般式(I b)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【化2】

す。)

【請求項4】 トナーが、下記式(II)より求められた値の50%における累積粒度値に相当する50%円形度が0.9~1である請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【数1】

円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長 (I I)

【請求項11】 ワックスが、炭素数10~30の脂肪酸アルキルエステルを含有する請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 ワックスが、炭素数15~50の多価アルコールの脂肪酸エステルを含有する請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項13】 デジタル像露光における記録ドット密度が600ドット/インチ以上である請求項1乃至12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 デジタル像露光における光波長が、530~850nmの範囲の光である請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 少なくとも感光体、帯電装置、及びトナーを備えた画像形成装置であって、該感光体がCuK α 線によるX線回折において、ブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$) 27.3°に明瞭な回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含む電荷発生層と、ポリエステル樹脂を含有する電荷移動層が積層した感光層を有し、該露光装置がデジタル像露光を行うものであり、該

トナーの体積平均粒径 (D_v) が3~8 μm であることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成方法及び画像形成装置に関する。更に詳しくは、プリンターや電子写真複写機に好適に用いることができる画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法を用いた複写機及びプリンターが急速に普及してきたのに従い、近年では高精細画像への要求が強くなってきているのと同時に、電子写真プロセスの高速化、および感光体の高寿命化への対応も不可欠となってきている。このうち、高精細画像、特に階調性や解像力を向上させようとするには、像露光時のドット数を増やすことが考えられる。これには、ビーム径を絞り、出力パルス数を増やすことになるが、このような高密度記録になると、1ドットを露光するのに要する時間が短くなる。このような場合、感光体によっては感度が不十分で、1ドットの再現性が劣化するため、階調性や解像力が向上することにならない。また、これを解決する方法として光エネルギー自体を大きくすることも考えられるが、これでは感光層に光疲労などの問題を生じる。

【0003】高密度記録であっても1ドットの再現性を良好にするために、特開平3-37678号公報には、CuK α 特性X線(波長1.541 Å)に対するX線回折スペクトルのブラッグ角 2θ が $27.2 \pm 0.2^\circ$ においてX線強度の強いピークを示す結晶型のオキシチタニルフタロシアニンを感光層の光導電性物質として用いる方法が開示されている。このオキシチタニルフタロシアニンをを用いることによって、高感度で十分な光応答性を示す感光体を実現でき、この感光体を用いる場合には、高密度記録で各ドットの露光時間が短い場合でも、十分なドット再現性が実現できることが示されている。

【0004】この感光体上の潜像の現像においては、公知のトナーを用いることができるが、微少なドットが集まった状態で形成される潜像を忠実に再現するためにはトナーを小粒径化することが有効であり、これまでもトナーの小粒径化が進められてきた。しかし、小粒径トナーであっても、ポリマーに着色剤、帯電制御剤等を混合し、その後熔融混練し、次いで押し出し、粉碎、分級する事で製造される粉碎トナーに見られるような不定形トナーでは、形状のばらつきのため潜像上への付着が均一にならず、そのため潜像を忠実に再現するには限界があった。また、小粒径トナーは、転写でトナー粒子にかかるクーロン力に比べて、トナー粒子の感光体への付着力(鏡像力やファンデルワールス力など)が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向があった。

【0005】従って感光体の離型性を改良する必要があるが、前記特開平3-37678号公報記載の感光体も含め、従来ほとんどの感光体に用いられてきたポリカーボネート樹脂は離型性において必ずしも十分ではなく、さらなる離型性の良好な樹脂の使用が必要とされてきた。さらに、感光体の高寿命化への要求に対しては、感光体の耐摩耗性を改良することが必要である。しかし、ポリカーボネート樹脂は、耐摩耗性も必ずしも十分でなく、高寿命化の障害となる場合があった。以上のように、近年の電子写真プロセスの高速化、および感光体の高寿命化に対応しつつ、しかも高画質化、高精細画像化を同時に達成するには、現行の感光体、現像系のさらなる改良が求められてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記課題を解決する為になされたものである。すなわち本発明の目的は、細線再現性や階調性に優れた画像を得ると同時に、高寿命且つ高速プロセスに適應した、画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の感光体、露光装置、トナーの組み合わせにより上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。即ち本発明の要旨は、少なくともCuK α 線におけるX線回折においてブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電荷発生層と、ポリエステル樹脂を含有する電荷移動層が積層した感光層を有する感光体に対し、デジタル像露光を行い、この像露光で形成された静電潜像の現像に於いて、体積平均粒径(D_v)が3~8 μm であるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に存する。

【0008】また、本発明の別の要旨は、少なくとも感光体、露光装置、及びトナーを備えた画像形成装置であって、該感光体がCuK α 線によるX線回折において、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 27.3° に明瞭な回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電荷発生層と、ポリエステル樹脂を含有する電荷移動層が積層した感光層を有し、該露光装置が記録デジタル像露光を行うものであり、該トナーの体積平均粒径(D_v)が3~8 μm であることを特徴とする画像形成装置に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】まず、本発明の画像形成方法及び、それに用いられる画像形成装置の概要を、フルカラー画像形成方法の一例である非磁性1成分系トナーを使用する電子写真記録装置について説明するが、この一例に限定されるものではない。図1は本発明に用いられる電子写真記録装置の一実施態様の要部構成の概略図であ

り、感光体1、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5、クリーニング装置6、及び定着装置7を有している。

【0010】感光体1は、例えばアルミニウムなどの導電体により形成され、外周面に感光導電材料を塗布して感光層を形成したものである。感光体1の外周面に沿って帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及び、クリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

【0011】帯電装置2は、例えば周知のスコロトン帯電器、ローラー帯電器などよりなり、感光体1の表面を所定電位に均一帯電する。露光装置3は、感光体1の感光面にLED、レーザー光などで露光を行って感光体1の感光面に静電潜像を形成するものである。本発明の好ましい実施態様では、帯電装置としては接触帯電によるものが用いられる。

【0012】現像装置4は、アジテータ42、供給ローラー43、現像ローラー44、規制部材45からなり、その内部にトナーTを貯留している。また、必要に応じ、現像装置にはトナーを補給する補給装置（図示せず）を付帯させてもよく、補給装置にはボトル、カートリッジなどの容器からトナーを補給することができるものである。

【0013】供給ローラー43は導電性スポンジ等からなるもので、現像ローラー44に当接している。現像ローラー44は、感光体1と供給ローラー43との間に配置されている。現像ローラー44は、感光体1及び供給ローラー43に各々当接している。供給ローラー43及び現像ローラー44は、回転駆動機構によって回転される。供給ローラー43は、貯留されているトナーを担持して現像ローラー44に供給する。現像ローラー44は、供給ローラー43によって供給されるトナーを担持して感光体1の表面に接触させる。

【0014】現像ローラー44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、又は金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。現像ロール表面は、必要に応じ平滑加工したり、粗面加工したりしてもよい。

【0015】規制部材45は、シリコン樹脂やウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材45は、現像ローラー44に当接し、ばね等によって現像ローラー44側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は5～500g/cm）されており、必要に応じトナーとの摩擦帯電によりトナーに帯電を付与する機能を具備させてもよい。

【0016】アジテータ42は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナーを攪拌するとともに、トナーを供給ローラー43側に搬送する。アジテータ

は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

【0017】転写装置5は、感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラー、転写ベルトなどよりなる。この転写装置5は、トナーの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、感光体1に形成されたトナー像を記録紙Pに転写するものである。

【0018】クリーニング装置6は、ウレタン等のブレード、ファークラシなどのクリーニング部材からなり、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。

【0019】定着装置7は、上部定着部材71と下部定着部材72とからなり、上部又は下部の定着部材の内部には加熱装置73を有している。定着部材はステンレス、アルミニウムなどの金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の熱定着部材を使用することができる。更に、定着部材には離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給してもよい。また、上部定着部材と下部定着部材にはバネ等により強制的に圧力を加わせる機構としてもよい。

【0020】用紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72の間を通過する際、トナーが熔融状態で熱加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。

【0021】以上のように構成された電子写真現像装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、まず感光体1の表面（感光面）は、帯電装置2によって所定の電位（例えば-600V）に帯電される。続いて、帯電されたのちの感光体1の感光面を記録すべき画像に応じて露光装置3によって露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体1の感光面に形成された静電潜像の現像を現像装置4で行う。

【0022】現像装置4は、供給ローラー43により供給されるトナーを現像ブレード45により薄層化されるとともに、所定の極性（ここでは感光体1の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電されて、現像ローラー44に担持し、搬送して感光体1の表面に接触させる。

【0023】現像ローラー44からいわゆる反転現像法により感光体1の表面に静電潜像に対応するトナー像が形成される。そしてこのトナー像は、転写装置5によって用紙Pに転写される。この後、感光体1の感光面は転写されずに残留しているトナーがクリーニング装置6で除去される。記録紙P上の転写後トナーは定着装置7を通過させて熱定着することで、最終的な画像が得られる。

【0024】次に、非磁性1成分系トナーをフルカラーとして使用するタンデム方式電子写真記録装置の一例について説明する。図2はフルカラータンデム方式の主要構成の概略図であり、感光体1、帯電装置2、露光装置

3、ブラック現像装置4k、シアン現像装置4c、イエロー現像装置4y、マゼンタ現像装置4m、転写装置5、及び定着装置7を有し、ここではクリーニング装置は省略した。カラー画像はマゼンタ、イエロー、シアン、及びブラックの各トナーを多層に重ねて所望する色に調整することでカラー画像を得ることができる。

【0025】タンデム方式の場合、カラー現像部がブラック現像部より前に位置する方がブラックトナーの逆転写などによる混色が少なくなりよいこと、及びブラック現像部がカラー現像部より後ろに位置する方がブラックだけの単色で画像形成する場合にカラートナーの感光体カブリによる混色が少なくなること、及びカラー現像部をショートパスして記録紙を搬送することでブラック画像形成の速度アップすることができるので好ましい。

【0026】本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成に適用する場合には、この様なシアン、マゼンタ、イエローのカラー現像部が前の位置にあり、ブラック現像部がカラー現像部より後に位置するタンデム方式に好適である。なお、シアン、マゼンタ、イエローのカラー現像部の位置する順番は適時自由に変更することができる。

【0027】本発明に用いられるトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含み、必要に応じ、帯電制御剤、ワックス、その他の添加剤を含むことが出来る。本発明に用いられるトナーを製造する方法としては、従来の粉碎トナーにおいて分級機の精度を上げる方法や、重合法により製造する方法があるが、本発明のトナーを効率よく作成するには懸濁重合法、乳化重合凝集法等の湿式重合法を用いた方が好ましい。また、本発明の粒径、円形度を持つトナーを作成すること、更には、粒度分布の制御の観点から乳化重合凝集法を用いることが更に好ましい。

【0028】トナーに用いられる結着樹脂は従来公知のものを含む広い範囲から選択できる。好ましくは、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、又はこれらの樹脂のアクリル酸共重合体等のスチレン系ポリマー、飽和もしくは不飽和ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマーを挙げることができる。また、上記結着樹脂は単独で使用するに限らず2種以上併用することもできる。

【0029】着色剤は無機顔料または有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでも良い。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローとしてベンジジンイエロ

ー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタとしてキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンとしてフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。

【0030】これらの内、シアン着色剤としては、C. I. ピグメントブルー15:3、イエロー着色剤としてはC. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、マゼンタ着色剤としてはC. I. ピグメントレッド238、C. I. ピグメントレッド269、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド48:2、C. I. ピグメントレッド122が好ましく用いられる。着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して2~25重量部の範囲が好ましい。

【0031】本発明に用いられるトナーには、帯電量、帯電安定性付与のため、帯電制御剤を添加しても良い。帯電制御剤としては、従来公知の化合物が使用される。例えば、ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、アゾ化合物の金属錯体、ナフトール系化合物、ナフトール系化合物の金属化合物、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩及びこれらの混合物が挙げられる。帯電制御剤の添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.1~5重量部の範囲が好ましい。

【0032】本発明に用いられるトナーには、離型性付与のため、ワックスを添加することが好ましい。ワックスとしては、離型性を有するものであればいかなるものも使用可能である。具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪酸基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪酸アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、または部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

【0033】これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下が特に好ましい。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出しばたつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着性が劣る。また更に、ワックスの化合物種としては、脂肪酸カルボン酸と一価もしくは多価アルコールとから得られるエステル系ワックスが好ましく、エステル系ワックスの中でも炭素数が20~100のものが更に好ましく、炭素数30~60の

ものが特に好ましい。

【0034】上記ワックスは単独で用いても良く混合して用いても良い。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適宜選択することができる。ワックスの使用量は、通常、トナー中に0.1～40%、好ましくは1～40%、更に好ましくは2～35%、特に好ましくは5～30%である。

【0035】次に、本発明に用いられるトナーの好ましい製造法として湿式重合法について説明する。

【0036】乳化重合／凝集法では、重合体一次粒子の分散液に着色剤分散液、帯電制御剤分散液、ワックス分散液等を混合し、温度、塩濃度、pH等を適宜制御することによってこれらを凝集しトナーを製造する。

【0037】上記乳化重合に用いる乳化剤としては、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤が挙げられる。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。これらの界面活性剤の内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。

【0038】懸濁重合法では、重合性単量体に着色剤、帯電制御剤、ワックス等を混合し、ディスパーザー等の分散機を用いて分散処理を行い、この分散処理後の単量体組成物を水混和性媒体の中で適当な攪拌機を用いてトナー粒径に造粒し、その後重合性単量体を重合させてトナーを製造する。

【0039】懸濁安定剤を用いる場合には、重合後にトナーを酸洗浄する事により容易に除去できる、水中で中性又はアルカリ性を示すものを選ぶことが好ましい。さらに、粒度分布の狭いトナーが得られるものを選ぶことが好ましい。これらを満足する懸濁安定剤としては、リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用する事ができる。これらの懸濁安定剤は、ラジカル重合性単量体に対して1～10重量部使用する事がで

きる。

【0040】乳化重合／凝集法及び懸濁重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を1種又は2種以上組み合わせて使用する事ができる。例えば、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ(2, 4-ジメチル)バレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、又はレドックス系開始剤などを使用する事ができる。これらの内、乳化重合／凝集法ではレドックス系開始剤が好ましく、懸濁重合法ではアゾ系開始剤が好ましい。上記方法によりトナーを製造した後に、ポリマー乳化液、着色剤分散液、帯電制御剤分散液、ワックス分散液等を添加しトナー表面を被覆することにより、カプセル構造を持つトナーとしても良い。

【0041】次に、本発明の最も好ましいトナーの製造法である乳化重合／凝集法について、更に詳しく説明する。乳化重合／凝集法によりトナーを製造する場合、通常、重合工程、混合工程、凝集工程、洗浄・乾燥工程を有する。すなわち、乳化重合により得た重合体一次粒子を含む分散液に、着色剤、荷電制御剤、ワックス等の各分散液を混合し、この分散液中の一次粒子を凝集させて体積平均粒径3～8 μ m程度の粒子凝集体とし、必要に応じて、これに樹脂微粒子等を付着させ、必要に応じて、粒子凝集体あるいは樹脂微粒子が付着した粒子凝集体を融着させ、こうして得られたトナー粒子をを洗浄、乾燥して製品のトナー粒子を得る。

【0042】重合体一次粒子

乳化重合／凝集法に用いられる重合体一次粒子としては、好ましくはガラス転移温度(Tg)が40～80℃であり、平均粒径は通常0.02～3 μ mのものである。この重合体一次粒子は、モノマーを乳化重合することにより得られる。

【0043】乳化重合をするに当たっては、逐次、ブレンステッド酸性基(以下、単に酸性基と称することがある)を有するモノマーもしくはブレンステッド塩基性基(以下、単に塩基性基と称することがある)を有するモノマー、及び、ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基をいずれも有さないモノマー(以下、その他のモノマーと称することがある)とを添加する事により重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や乳化剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。乳化剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0044】本発明で用いられるブレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシ

ル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

【0045】また、プレnstेटド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピリドン、等の窒素含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル、等が挙げられる。

【0046】また、これら酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在していても良い。このような、プレnstेटド酸性基又はプレnstेटド塩基性基を有するモノマーの重合体一次粒子を構成するモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.05重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。プレnstेटド酸性基又はプレnstेटド塩基性基を有するモノマーの内では、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

【0047】その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミドを挙げることができる。を挙げることができる。この中で、特にスチレン、ブチルアクリレート、等が特に好ましい。

【0048】更に、重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる場合、上述のモノマーと共用される架橋剤としては、ラジカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられ、例えばジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有するモノマー、例えばグリシジルメタクリレート、メ

チロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることが可能である。

【0049】好ましくはラジカル重合性の二官能性モノマーが好ましく、更に、ジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレートが好ましい。このような、多官能性モノマーのモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.1重量%以上、特に好ましくは0.3重量%以上であり、また、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

【0050】これらのモノマーは単独、または混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40~80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなる場合がある。

【0051】重合開始剤は、モノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。乳化重合に際しては、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサンテン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0~5重量%用いられる。乳化重合は、上記のモノマー類を水と混合し、重合開始剤の存在下、重合するが、重合温度は通常50~150℃、好ましくは60~120℃、更に好ましくは70~100℃である。

【0052】こうして得られた重合体一次粒子の体積平均粒径は、通常0.02μm~3μmの範囲であり、好ましくは0.05μm~3μm、更に好ましくは0.1μm~2μmであり、特に好ましくは0.1μm~1μmである。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が0.02μmより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりやすく、3~8μmのトナーを製造するには不適當である。

【0053】着色剤

乳化重合/凝集法では、重合体一次粒子の分散液と着色剤粒子を混合し、混合分散液とした後、これを凝集させて粒子凝集体とするが、着色剤は、乳化剤(前述の界面活性剤)の存在下で水中に乳化させエマルションの状態を用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径としては、0.01~3μmが好ましい。着色剤の使用量は、通常、重合体一次粒子100重量部に対して2~25重量部、好ましくは3~20重量部である。

【0054】ワックス

乳化重合／凝集法において、ワックスは、予め乳化剤（前記界面活性剤）の存在下に分散してエマルジョン化したワックス微粒子分散液としたものを用いるのが好ましい。ワックスは、凝集工程に存在させるが、これには、ワックス微粒子分散液を重合体一次粒子及び着色剤粒子と共凝集させる場合と、ワックス微粒子分散液の存在下にモノマーをシード乳化重合させてワックスを内包した重合体一次粒子を作成し、これと着色剤粒子を凝集させる場合とがある。このうち、ワックスをトナー中に均一に分散させるには、ワックス微粒子分散液を上記の重合体一次粒子の作成時、すなわちモノマーの重合時に存在させるのが好ましい。

【0055】ワックス微粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、特に $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。なお、平均粒径は、例えばホリバ社製LA-500を用いて測定することができる。ワックスエマルジョンの平均粒径が $3\mu\text{m}$ よりも大きい場合には凝集時の粒径制御が困難となる傾向にあり、また、ワックスエマルジョンの平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、分散液を作製するのが困難である。

【0056】帯電制御剤

乳化重合／凝集法において帯電制御剤を含有させる方法として、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、重合体一次粒子及び着色剤と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成したり、重合体一次粒子及び着色剤を凝集させて、ほぼトナーとして適当な粒径となった後に、帯電制御剤一次粒子を加えて凝集させることもできる。この場合帯電制御剤も乳化剤（前述の界面活性剤）を用いて水中で分散し、平均粒径 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ のエマルジョン（帯電制御剤一次粒子）として使用することが好ましい。

【0057】混合工程

本発明の製造法の凝集工程においては、上述の、重合体一次粒子、着色剤粒子、必要に応じて荷電制御剤、ワックスなどの配合成分の粒子は、同時にあるいは逐次に混合して分散するが、予めそれぞれの成分の分散液、即ち、重合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じて荷電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製しておき、これらを混合して混合分散液を得ることが好ましい。また、ワックスは、重合体一次粒子に内包化されたもの、すなわち、ワックスをシードとして乳化重合した重合体一次粒子を用いることにより、トナーに含有させることが好ましく、この場合は、重合体一次粒子に内包化されたワックスと、内包化されていないワックス微粒子を併用して用いることができるが、更に好ましくは、実質的に全量のワックスを重合体一次粒子に内包化

された形で用いるものである。

【0058】凝集工程

上記の各粒子の混合分散液を凝集工程で凝集して粒子凝集体を作成するが、この凝集処理には、攪拌槽内で、

1) 加熱する方法、2) 電解質を加える方法、3) これらを組み合わせる方法とがある。一次粒子を攪拌下に凝集してほぼトナーの大きさに近い粒子凝集体を得ようとする場合、粒子同士の凝集力と、攪拌によるせん断力のバランスから粒子凝集体の粒径が制御されるが、加熱するか、或いは電解質を加えることによって、一次粒子の凝集力を大きくすることができる。

【0059】加熱して凝集を行う場合に、凝集温度としては具体的には、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度範囲（但し、 T_g は重合体一次粒子のガラス転移温度）であり、 $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g - 5^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。上記温度範囲であれば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集させることができる。また、電解質を加えて凝集を行う場合には、凝集温度は $20\sim 40^\circ\text{C}$ が好ましく、 $25\sim 35^\circ\text{C}$ が更に好ましい。なお、本発明に用いられる重合体一次粒子の T_g は好ましくは $40\sim 80^\circ\text{C}$ である。所定の粒径（ $3\sim 8\mu\text{m}$ ）のトナー粒子に粒径制御するため、凝集温度は所定の温度で通常少なくとも $30\text{分} \sim 1\text{時間}$ 保持することにより所望の粒径のトナー粒子とする。所定の温度までは一定速度で昇温しても良いし、ステップワイズに昇温しても良い。

【0060】混合分散液に電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、1価あるいは2価以上の多価の金属塩が好ましく用いられる。具体的には、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。これらのうち、2価以上の多価の金属カチオンを有する無機塩が更に好ましい。

【0061】電解質の添加量は、電解質の種類によっても異なるが、通常は混合分散液の固形成分100重量部に対して、 $0.05\sim 25$ 重量部が用いられる。好ましくは $0.1\sim 15$ 重量部、更に好ましくは $0.1\sim 10$ 重量部である。電解質添加量が上記範囲より著しく少ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり凝集反応後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残ったり、得られた粒子凝集体の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下となるなどの問題を生じる傾向にある。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた粒子凝集体の中に $25\mu\text{m}$ 以上の粗粉が混じったり、凝集体の形状がいびつで不定形の物になるなどの問題を生じる傾向にある。

【0062】その他の配合成分

次に、本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集体表面に、必要に応じて樹脂微粒子を被覆（付着又は固

着)してトナー粒子を形成するのが好ましい。なお、上述した帯電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子凝集体を含む分散液に帯電制御剤を加えた後、樹脂微粒子を加えるのが好ましい。

【0063】この樹脂微粒子は、乳化剤（前述の界面活性剤）により水または水を主体とする液中に分散したエマルションとして用いるが、トナーの最外層に用いる樹脂微粒子は、ワックスを含まないものが好ましい。樹脂微粒子としては、好ましくは体積平均粒径が $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であって、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様なモノマーを重合して得られたもの等を用いることができる。粒子凝集体に樹脂微粒子を被覆してトナーを形成する場合、樹脂微粒子に用いられる樹脂は、架橋されているものが好ましい。

【0064】熟成工程

乳化重合／凝集法においては、凝集で得られた粒子凝集体（トナー粒子）の安定性を増すために $T_g + 20^\circ\text{C} \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ （但し、 T_g は重合体一次粒子のガラス転移温度）の範囲で凝集した粒子間の融着を起こす熟成工程を加えることが好ましい。また、この熟成工程では上記の温度範囲に1時間以上保持するのが好ましい。熟成工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近いものとなることができ、形状制御も可能になる。この熟成工程は、通常1時間から24時間であり、好ましくは1時間から10時間である。熟成工程前の粒子凝集体は、一次粒子の静電的あるいはその他の物理凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する重合体一次粒子は、互いに融着しており、好ましくはほぼ球形となっている。なお、この様なトナーの製造方法によれば、一次粒子が凝集した状態の葡萄型、融着が半ばまで進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができる。

【0065】洗浄・乾燥工程

上記の各工程を経ることにより得た粒子凝集体は、公知の方法に従って固液分離し、粒子凝集体を回収し、次いで、これを必要に応じて、洗浄した後、乾燥することにより目的とするトナー粒子を得ることができる。このようにして、体積平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ と比較的小粒径のトナーを製造することができる。しかもこうして得られたトナーは、粒度分布がシャープで、高画質及び高速化を達成するための静電荷像現像用トナーとして適したものである。

【0066】本発明に用いられる静電荷像現像用トナーには、流動性や現像性を制御する為に公知の外添剤を添加しても良い。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、等の各種無機酸化粒子（必要に応じて疎水化処理する）、ビニル系重合体粒子等が使用できる。外添剤の添加量は、トナー粒子に対して $0.05 \sim 5$ 重量部の

範囲が好ましい。

【0067】本発明のトナーは、2成分現像剤、マグネタイト含有トナー等の磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤に適用することができる。本発明のトナーを2成分現像剤として用いる場合には、トナーと混合して現像剤を形成するキャリアとしては、公知の鉄粉系、フェライト系、マグネタイト系キャリア等の磁性物質または、それらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性樹脂キャリアを用いる事ができる。

【0068】キャリアの被覆樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が利用できるが、これらに限定されるものではない。キャリアの平均粒径は、特に制限はないが $10 \sim 200$ ミクロンの平均粒径を有するものが好ましい。これらのキャリアは、トナー1重量部に対して $5 \sim 100$ 重量部使用する事が好ましい。

【0069】トナーの粒子径を測定する方法としては、市販の粒子径測定装置を用いることができるが、典型的にはベックマン・コールター株式会社製の精密粒度分布測定装置コールター・カウンター マルチサイザーIIが用いられる。本発明に用いられるトナーは、体積平均粒径(D_v)が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である。体積平均粒径は $4 \sim 8 \mu\text{m}$ が好ましく、 $4 \sim 7 \mu\text{m}$ が更に好ましい。体積平均粒径が大きすぎると高解像度の画像形成に適さず、小さすぎると粉体としての取り扱いが困難となる。

【0070】また、トナーの粒度分布としてはシャープなものの方が帯電性が均一となり易い。具体的には、本発明の画像形成方法及び装置においては、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)との関係が、 $1.0 \leq D_v/D_n \leq 1.3$ であるものが用いられる。 D_v/D_n の値としては、 1.25 以下が好ましく、 1.20 以下が更に好ましい。また、 D_v/D_n の下限値は 1 であるが、これば、全ての粒径が等しいことを意味し、製造上困難であるので、 1.03 以上が好ましく、 1.05 以上が更に好ましい。

【0071】また、トナーは微細な粒子（微粉）が少ないのが好ましい。微細な粒子が少ない場合には、トナーの流動性が向上し、着色剤や帯電制御剤等均一に分布して帯電性が均一となりやすい。微細な粒子を測定するには、例えば、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000が好適に用いられる。本発明においては、フロー式粒子像分析装置による $0.6 \mu\text{m} \sim 2.12 \mu\text{m}$ の粒子の測定値（個数）が全粒子数の 15% 以下であるトナーを用いるのが好ましい。これは、微細な粒子が一定量より少ないことを意味しているが、 $0.6 \mu\text{m} \sim 2.12 \mu\text{m}$ の粒子の数は 10% 以下が更に好ましく、 5% 以下が特に好ましい。また、該微粒子の下限は特になく、全く存在しないのが最も好ましいが、それは製造上困難であり通常 0.5% 以上であり、好ましく

は1%以上である。

【0072】また、トナーの形状としては、出来るだけ球形に近いものが好ましい。具体的には、トナーの形状を定量化する方法として、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、下式(II)より求められた値の50%における累

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周長}}{\text{粒子投影像の周長}} \quad (\text{II})$$

【0074】トナーの50%円形度は、トナー粒子の凹凸の度合いを示し、トナーが完全な球形の場合1となる。表面形状が複雑になるほど円形度の値は小さくなる。球形に近いほど、粒子固体内の帯電量の局在化が起こりにくく、現像性が均一になりやすい。従って、トナーの50%は、0.92以上が更に好ましく、0.95以上が特に好ましい。また、完全な球を作ることは製造上困難であるので、好ましくは0.995以下であり、更に好ましくは0.99以下である。

【0075】次に本発明で用いられる感光体を説明する。本発明に用いられる感光体は、導電性支持体上に、電荷発生層と電荷移動層が積層された積層型感光体であり、少なくとも、導電性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。通常は電荷移動層が最外層となり、トナーとの離形性及び感光体の耐久性に最も深く関係する。従って、本発明に用いられる感光体は、電荷発生層の上に電荷移動層が積層した感光層を有する場合が好ましい。また、電荷発生層、電荷移動層の他に、接着層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けても良い。特に、電荷移動層の上に保護層を設ける場合であっても、保護層に電荷移動層と同様な本発明で規定するバインダー樹脂を用いた場合が好ましい。更に、保護層が8 μm 以下の比較的薄い層である場合には、使用の途中で保護層が削れてくることを考えると、たとえ保護層に別のバインダー樹脂を用いた場合であっても、本発明は有用である。

【0076】導電性支持体としては、周知の感光体に採用されているものがいずれも使用でき、具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。また、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。

【0077】小型、高速の電子写真装置に用いられる場合には、導電性支持体はドラム状のものが好ましく、その場合のドラム径としては通常10~40mm、好ましくは13~35mm、更に好ましくは16~30mmで

積粒度値に相当する円形度を50%円形度と定義したときに、50%円形度が0.9~1の範囲のものが好ましい。

【0073】

【数2】

ある。また、小型の装置の場合は特に、13~25mmが好ましい。カラー電子写真装置の場合であって、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色のトナーに対し、それぞれ感光体を用いる場合には、上記の小径ドラムが特に有利である。

【0078】導電性支持体と電荷発生層の間には、必要に応じてブロッキング層が設けられるが、ブロッキング層としては、アルマイト層または樹脂による下引き層(中間層ともいう)あるいはこれらを併用したものが用いられる。

【0079】アルマイト層を設ける場合は、導電性支持体としてアルミニウム基体を用い、まず、これを酸、アルカリ、有機溶剤、界面活性剤、エマルジョン、電解などの各種脱脂洗浄方法により脱脂処理されることが好ましい。次いで、例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、スルファミン酸等の酸性浴中で、好ましくは硫酸浴中で陽極酸化処理が施され、陽極酸化被膜(アルマイト層)が形成される。陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常1~20 μm 、好ましくは1~7 μm である。以上のようにして形成されたアルマイト層は、水への浸漬、水流、水の噴射による洗浄、ブラシ状、フォーム状、布状のこすり材による物理的接触による洗浄、あるいはこれらの併用によって洗浄処理が施され、次いで、風乾、加熱乾燥等の乾燥処理が施される。

【0080】電荷発生層は、少なくともバインダーポリマー、及び電荷発生剤を含んでおり、本発明においては、電荷発生剤としてオキシチタニウムフタロシアニンが用いられる。これに、必要に応じて有機光導電性化合物、色素、電子受容性化合物等を含んでも良い。電荷発生層に用いられるバインダーとしては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5~500重量部、好ましくは20~300重量部のバインダーポリマーを使用する。

【0081】本発明の特徴の一つは、電荷発生剤として、特定の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンを

いることにある。本発明に用いられる結晶型オキシチタニウムフタロシアニン α 型は、CuK α 線によるX線回折においてブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示すものである。なお、X線回折は、一般的なブラッグブレンターノの集中法で測定される。また通常回折強度はcpsで表示される。

【0082】この結晶型オキシチタニウムフタロシアニンは、例えば特開昭62-67094号公報の第2図(同公報ではII型と称されている)、特開平2-8256号公報の第1図、特開昭64-17066号公報の第1図、特開昭63-20365号公報の第1図、電子写真学会誌第92巻(1990年発行)第3号第250~258頁(同刊行物ではY型と称されている)に示されたている。本明細書では、本発明に用いられる結晶型オキシチタニウムフタロシアニンを、学術発表での呼称に従いY型と呼ぶこととする。

【0083】Y型は、ブラッグブレンターノの集中法によれば 27.3° に最大回折ピークを示すことが特徴であることから、 α 型、 β 型と区別される。例えば、特開平3-128973号公報、特開平3-269064号公報に記載の結晶型も結晶性は異なるが、結晶型はY型であると考えられる。また、Y型は 27.3° 以外のピークは、その結晶性により、ピーク強度比が変化したり、ピークがブロードになって、ピークトップ位置がずれたりすることがある(これは、結晶が強固ではないことを示している)、典型的には 7.4° 、 9.7° 、 24.2° にピークを示す。

【0084】また、最近、結晶の配向性を極力排除した、透過法によるX線回折が行われるようになり、試料ホルダーとしてキャピラリーを使用し、1.2085Åによる透過法X線回折においては、Y型結晶は通常ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 21.3° 、 18.9° 、 7.6° 、 5.8° にピークを示す。これはCuK α 線による 27.3° 、 24.2° 、 9.7° 、 7.4° にそれぞれ対応している。なお、高解像度のX線回折では、 9.7° に相当するピークは2本あるいはそれ以上に分解される。

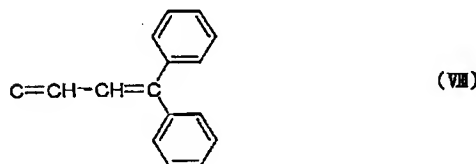
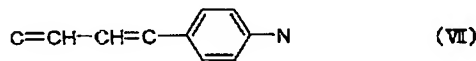
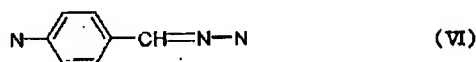
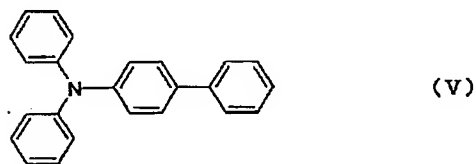
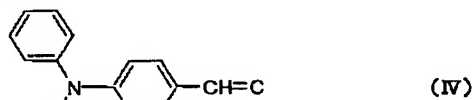
【0085】本発明においては、感度を調節する等の目的で、Y型オキシチタニウムフタロシアニン以外の電荷発生剤を混合して用いても良いが、混合する場合には、電荷発生物質が α 型オキシチタニウムフタロシアニン、 β 型オキシチタニウムフタロシアニン等のチタン含有フタロシアニン系化合物とのみ混合するのであれば、電荷発生剤中のY型オキシチタニウムフタロシアニンの割合は通常30重量%以上であり、50%重量以上が好ましく、70重量%以上が更に好ましい。また、チタン含有フタロシアニン系化合物以外の電荷発生剤とも混合するのであれば、電荷発生剤中のY型オキシチタニウムフタロシアニンの割合は通常40重量%以上であり、60%重量以上が好ましく、80重量%以上が更に好ましい。

【0086】電荷発生層の膜厚は、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。電荷発生層から電荷キャリアが注入される。電荷移動層は、キャリアの注入効率と移動効率の高いキャリア移動媒体を含有する。

【0087】電荷移動層は、少なくともバインダー及び電荷輸送剤を含んでおり、これに、必要に応じ、酸化防止剤、電子吸引性物質、紫外線吸収剤、ワックス、レベリング剤等が含まれる。電荷輸送剤としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンのような複素環化合物や縮合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンのようなトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンのようなトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン化合物などが挙げられ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基のような電気供与性基、あるいはこれらの置換基を有する芳香族環基が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。これらの内、分子内に式(IV)、式(V)、式(VI)、式(VII)、又は式(VIII)で表される原子団を有する化合物が好ましい。

【0088】

【化3】



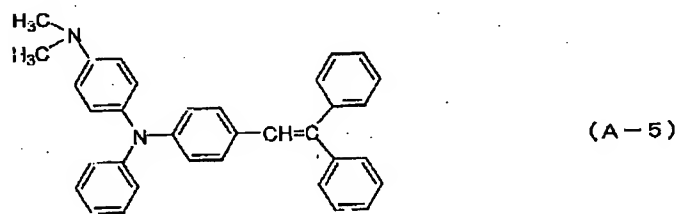
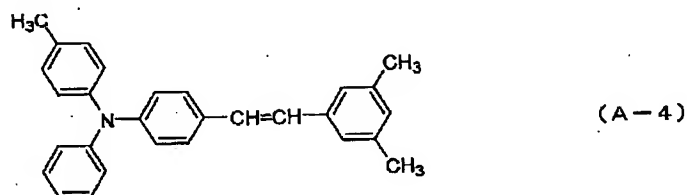
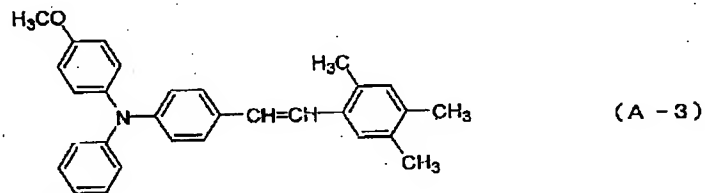
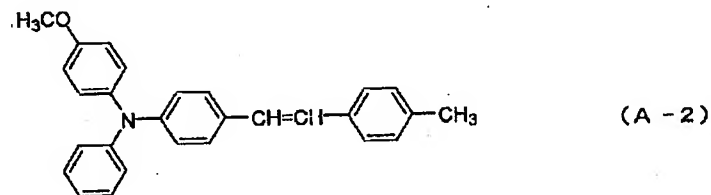
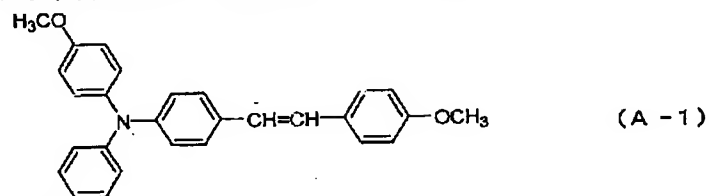
【0089】電荷輸送剤として好ましい化合物の具体例を以下に示す。なお、下記の具体例の内、(A-1)~

(A-14)は式(IV)で表される原子団を有する化合物であり、(B-1)～(B-8)は式(V)で表される原子団を有する化合物であり、(C-1)～(C-5)は式(VI)で表される原子団を有する化合物であ

り、(D-1)～(D-3)は式(VII)で表される原子団を有する化合物である。

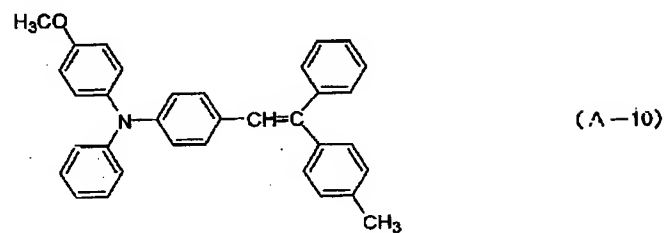
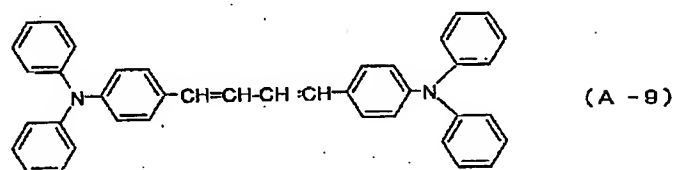
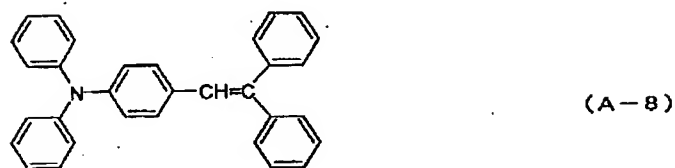
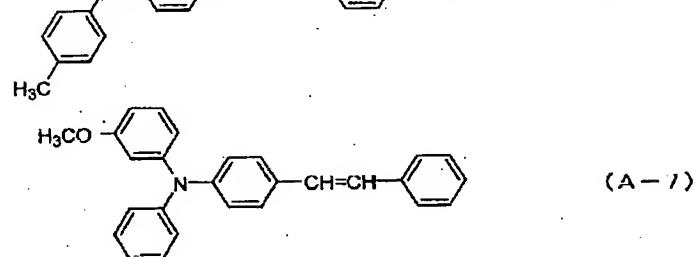
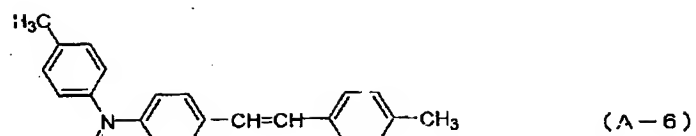
【0090】

【化4】



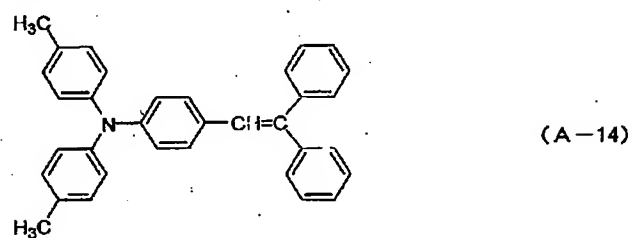
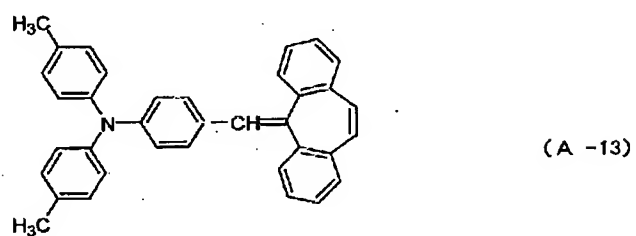
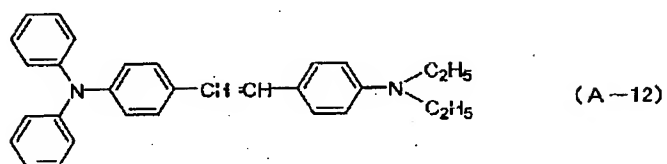
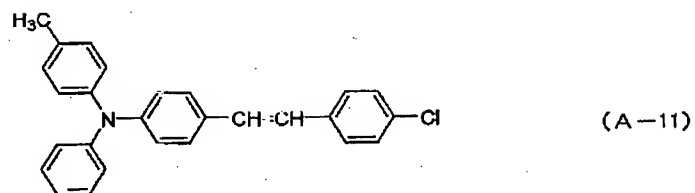
【0091】

【化5】



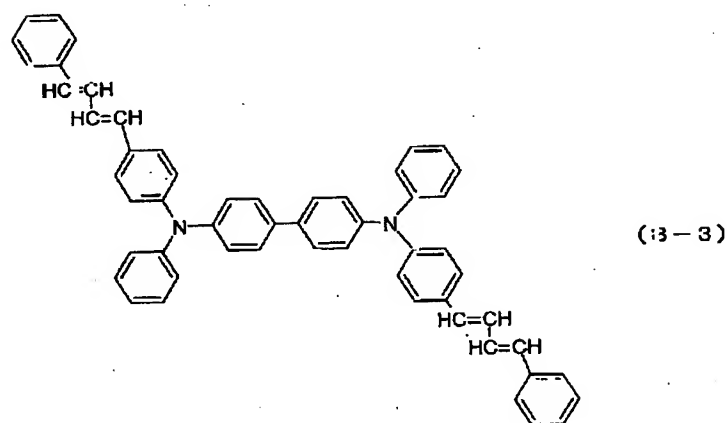
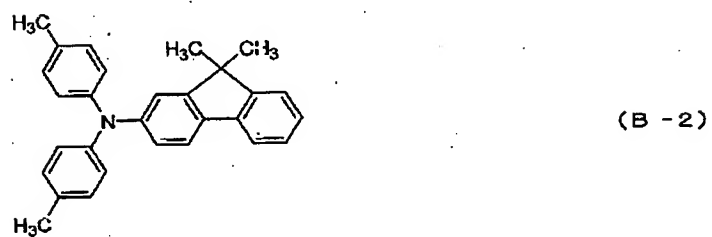
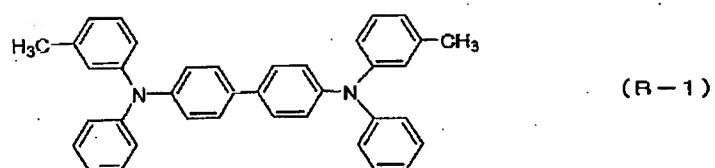
【0092】

【化6】



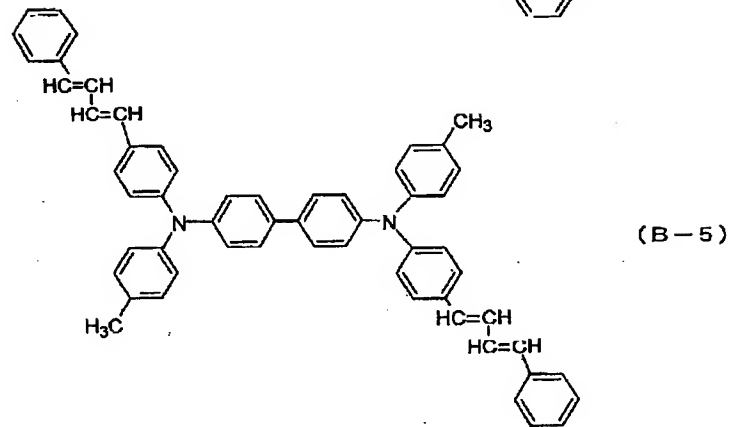
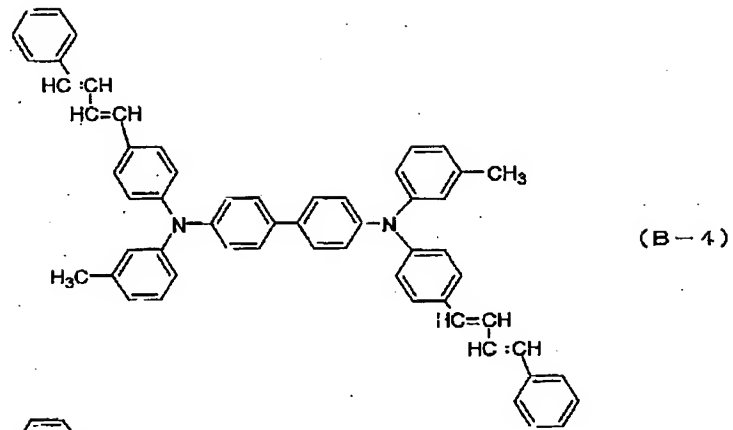
【0093】

【化7】



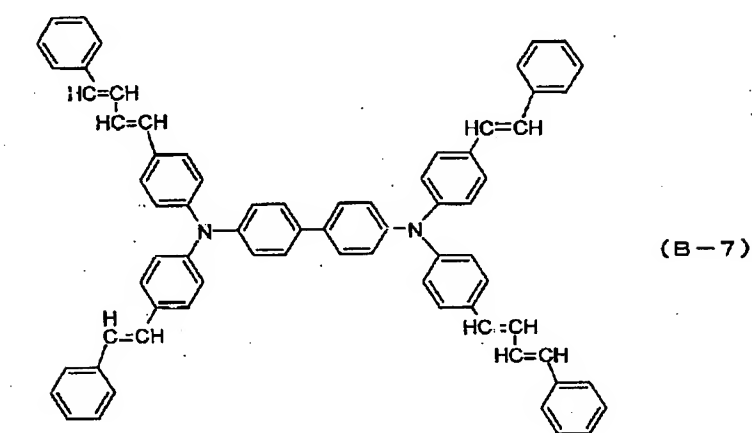
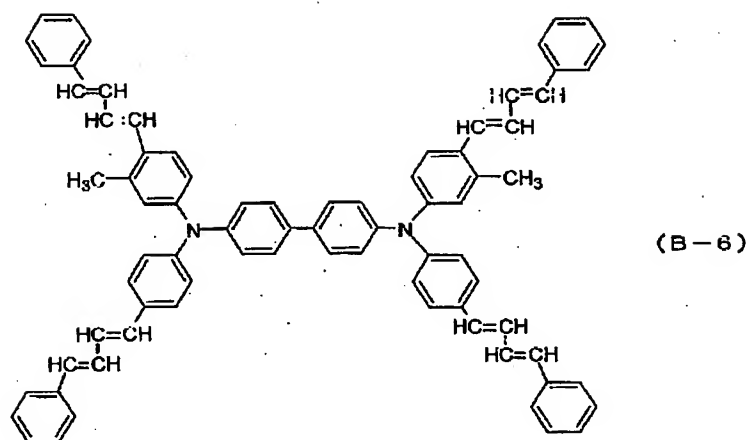
【0094】

【化8】



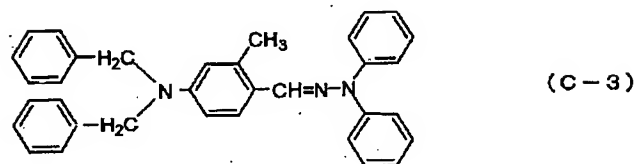
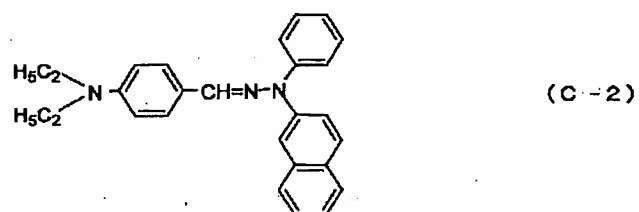
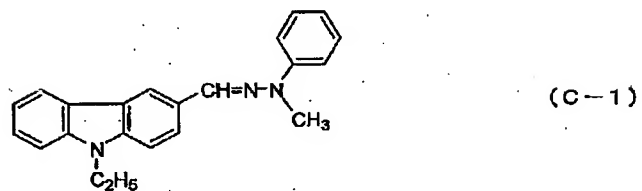
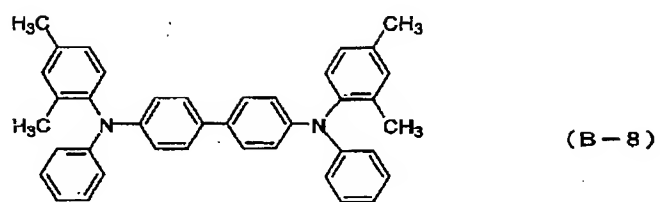
【0095】

【化9】



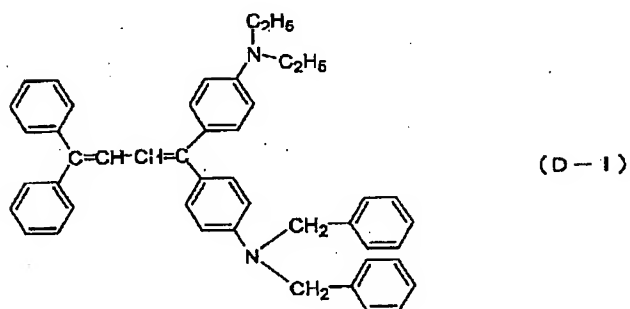
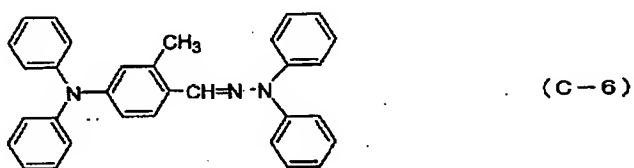
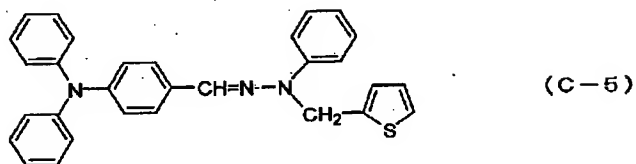
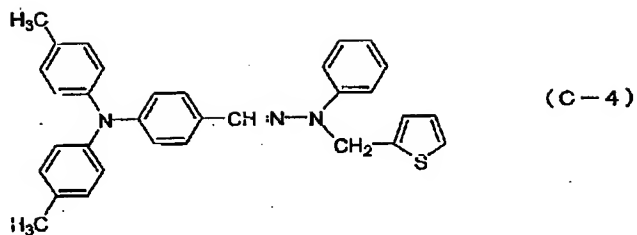
【0096】

【化10】



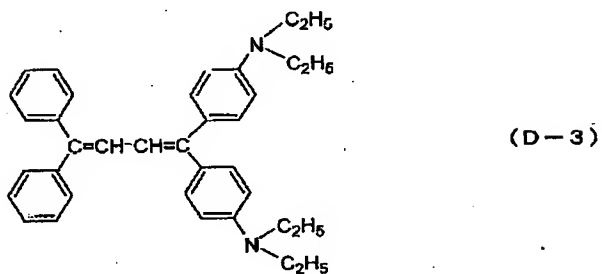
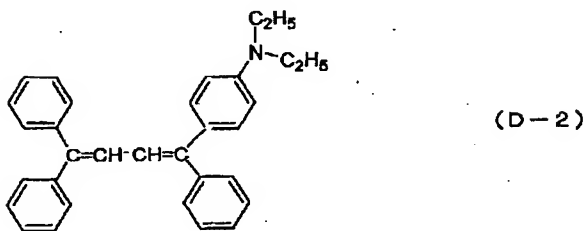
【0097】

【化11】



【0098】

【化12】



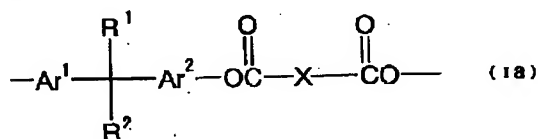
【0099】更に、本発明においては、電荷移動層のバインダーポリマーとしてポリエステル樹脂が用いられ

る。本発明で使用されるポリエステル樹脂は多塩基酸成分と多価アルコール成分から構成される。多塩基酸成分

としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸を用いたもの、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族飽和酸；ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、アゼライン酸等の脂肪族飽和酸等が用いられる。多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；各種ビスフェノール；水素化ビスフェノール、フェニルグリシジルエーテル等の芳香族ジオール；グリセリン等のポリオール等が用いられる。このうち、脂肪族飽和酸、脂肪族不飽和酸、芳香族飽和酸と各種ビスフェノールから構成されるポリエステルが好ましく、特に下記一般式 (I a) で表される構造単位を有するポリエステル樹脂がより好適に用いられる。

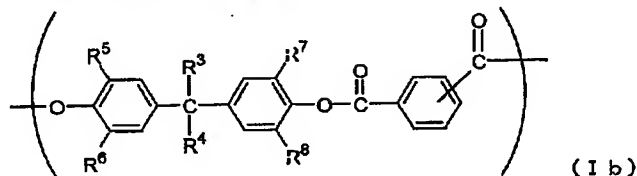
【0100】

【化13】



【0101】（一般式 (I a) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は各々独立して置換基を有しても良いベンゼン環を表し、 X は置換基を有しても良い二価の脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いベンゼン環、置換基を有しても良いナフタレン環、置換基を有しても良いビフェニル環を表す。 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有しても良いアシロキシ基、置換基を有しても良いアリールスルホキシ基を表し、 R^1 と R^2 は互いに連結して環状構造を形成していても良い。）

【0102】一般式 (I a) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は置換



【0105】（一般式 (I b) 中、 R^3 、 R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていても良いフェニル基を表す。また、 R^3 、 R^4 が互いに連結し環状構造を形成していても良い。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は各々独立して水素原子又はハロゲン原子で置換されていても良いアルキル基を表す。）

本発明においては、ポリエステル樹脂の構成成分とし

基を有しても良いベンゼン環を表すが、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、これらの内メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アリル基が更に好ましい。また、 Ar^1 及び Ar^2 は無置換のものも好ましい。 X は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素基、置換基を有しても良いベンゼン環、置換基を有しても良いナフタレン環、置換基を有しても良いビフェニル環を表すが、脂肪族炭化水素基としては、炭素数2～6のものが好ましい。また、これらの脂肪族炭化水素基あるいはベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、これらの内フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基が更に好ましい。また、 X は無置換のものも好ましい。

【0103】 R^1 及び R^2 は、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していても良いアシロキシ基、置換基を有しても良いアリールスルホキシ基を表し、 R^1 と R^2 が連結して環構造を形成していても良いが、これらの内、水素原子、メチル基、フェニル基、が好ましく、 R^1 と R^2 が連結してシクロヘキサン環を形成することも好ましい。また、これらの置換基としては、フッ素原子、塩素原子が好ましく、無置換のものも好ましい。更には下記一般式 (I b) で表わされる構造単位が好ましい。

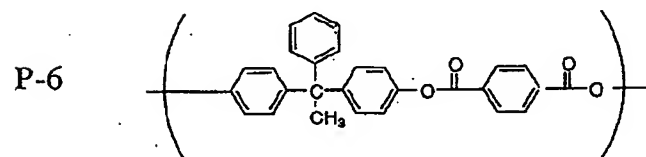
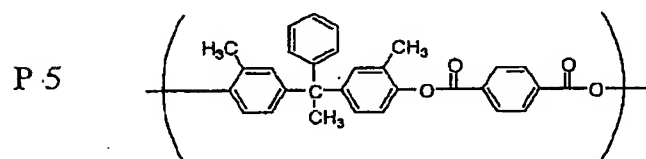
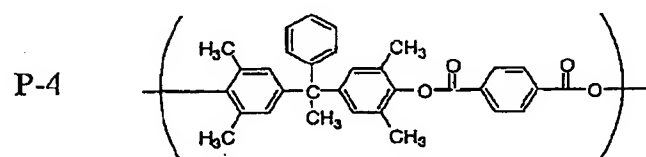
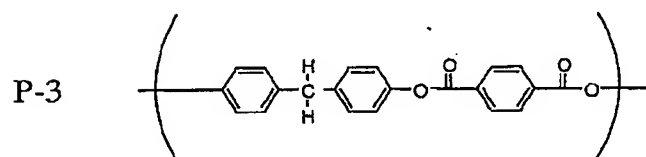
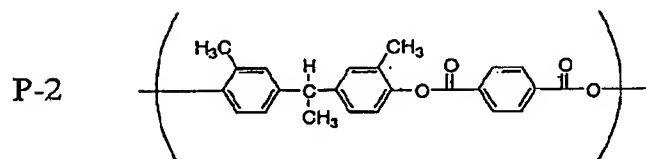
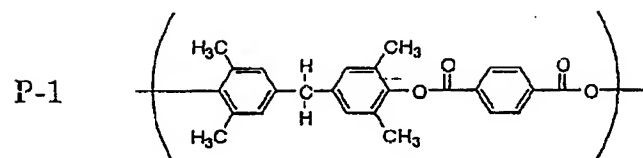
【0104】

【化14】

て、上記一般式 (I a) で表される構造単位と、一般式 (I a) 以外の構造単位とを併用して用いても良いが、その場合は、一般式 (I a) で表される構造単位が、ポリエステル樹脂中の50%以上であることが好ましく、70%以上であることが更に好ましい。好ましいポリエステル樹脂の具体例を下記に示す。

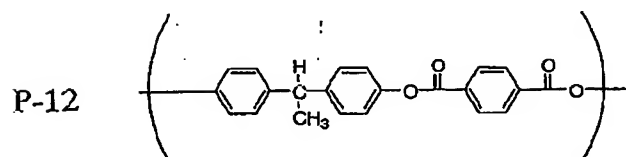
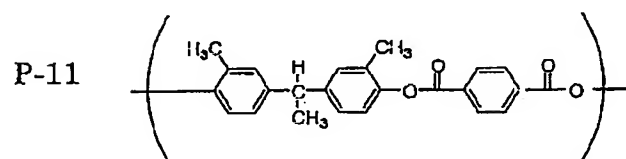
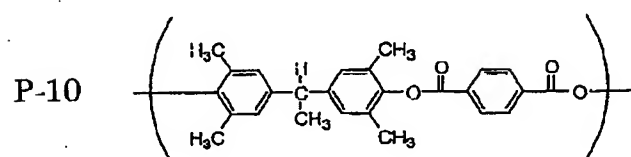
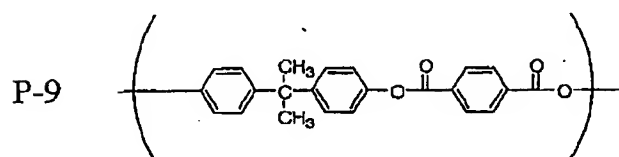
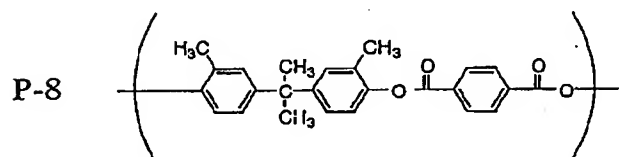
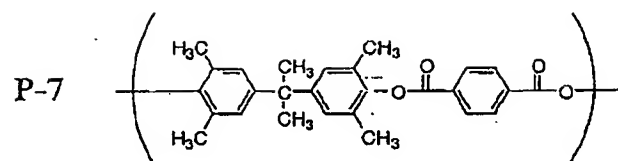
【0106】

【化15】



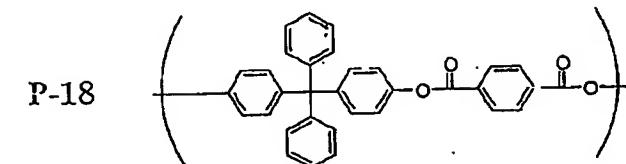
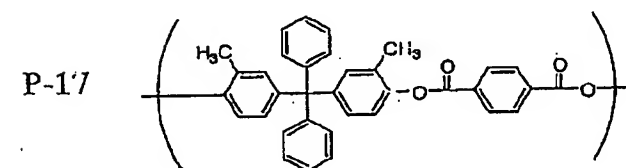
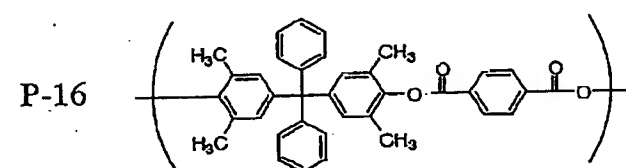
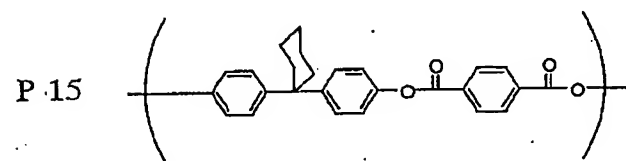
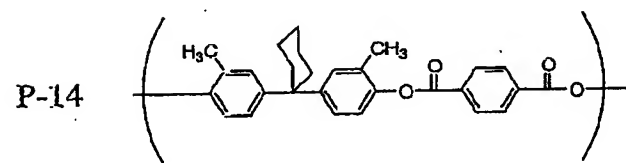
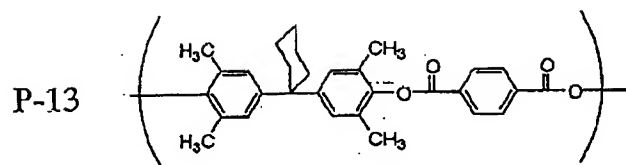
【0107】

【化16】



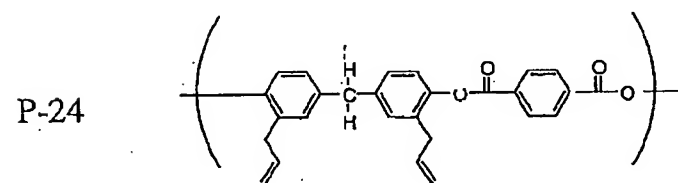
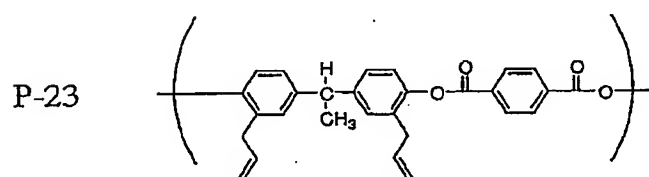
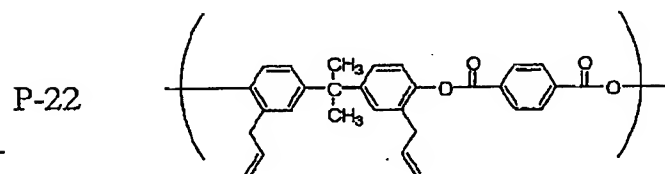
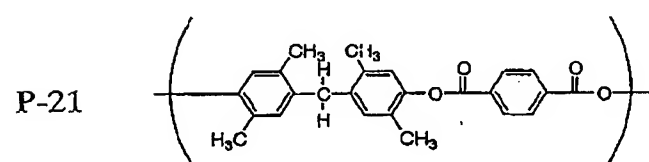
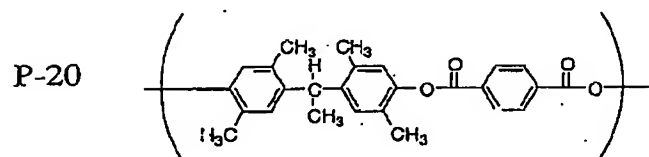
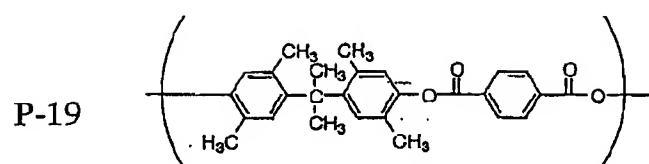
【0108】

【化17】



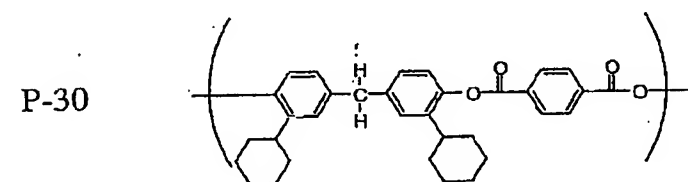
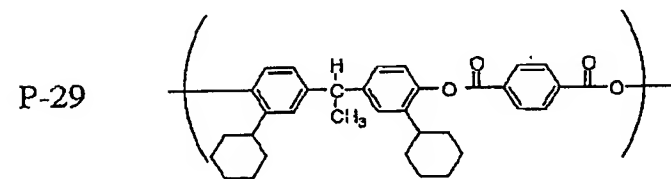
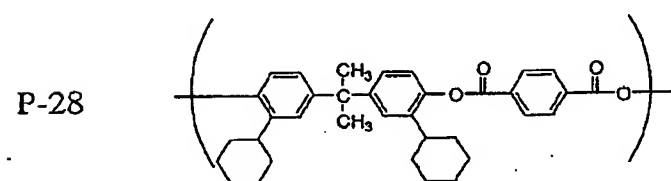
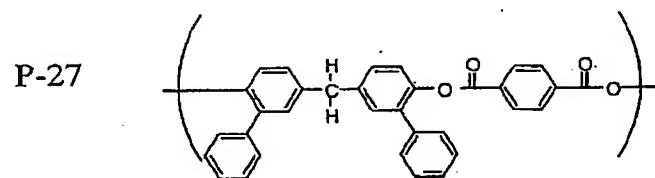
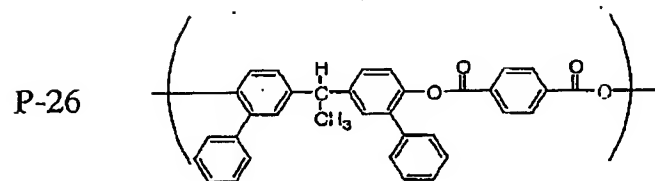
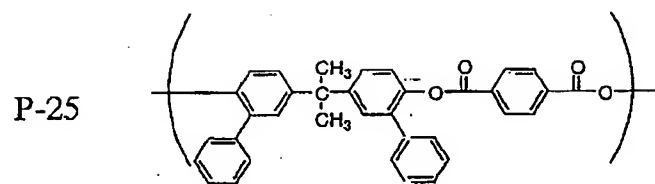
【0109】

【化18】



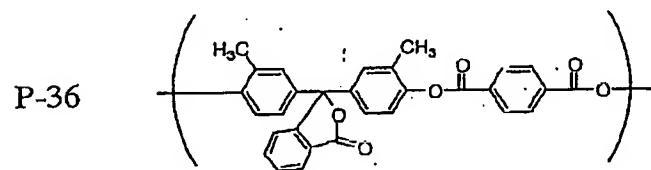
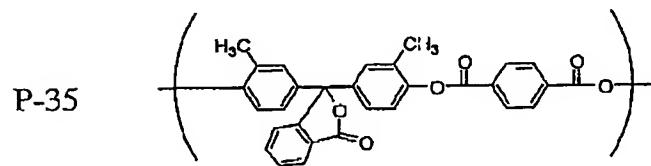
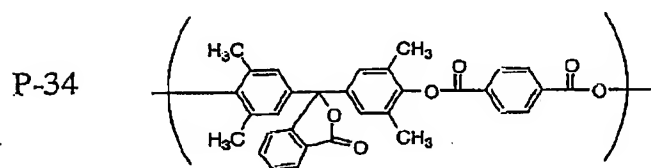
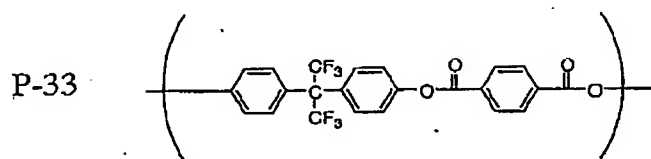
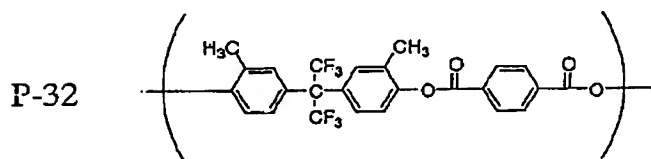
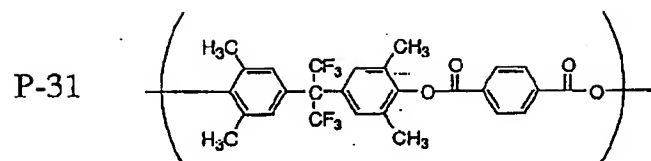
【0110】

【化19】



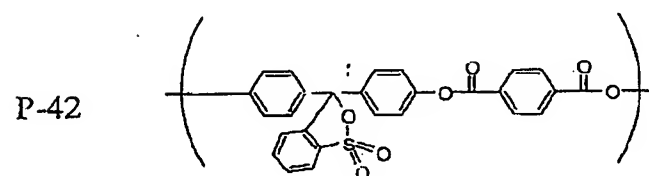
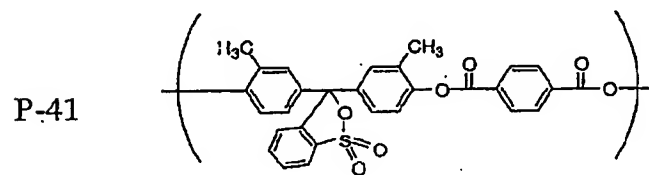
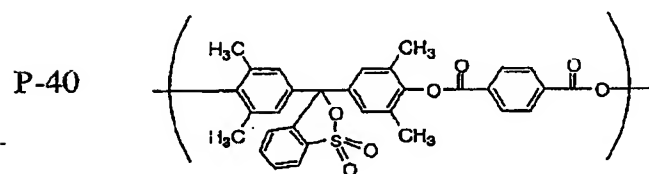
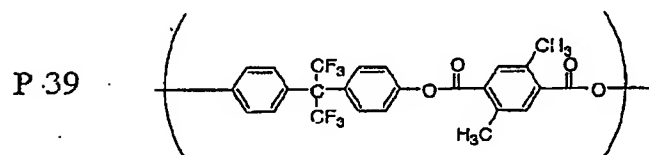
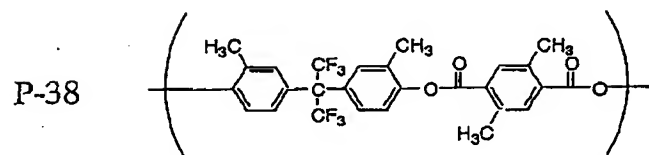
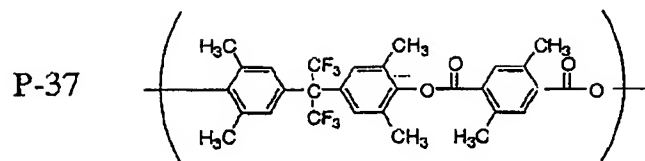
【0111】

【化20】



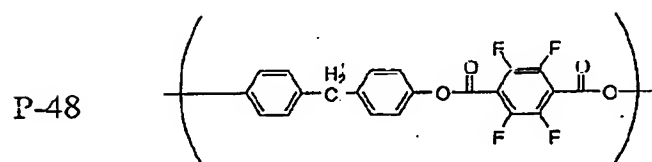
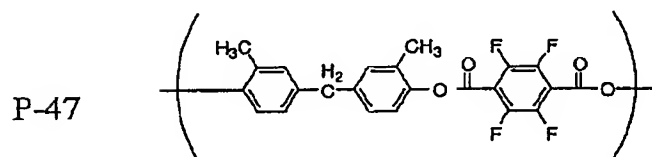
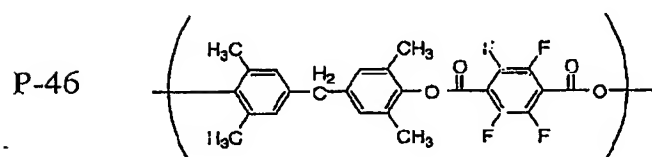
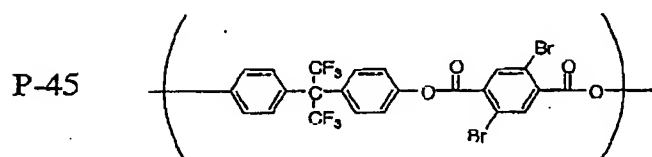
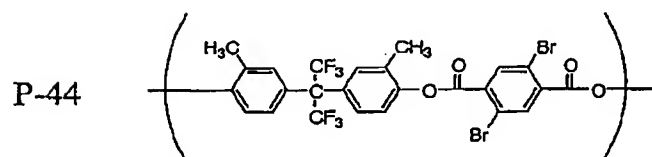
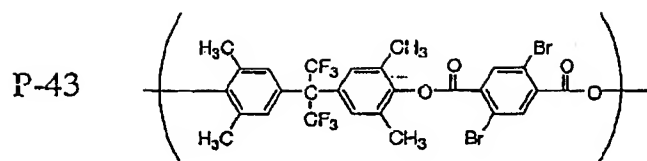
【0112】

【化21】



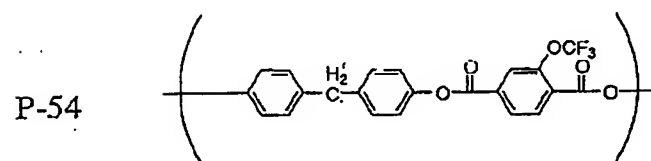
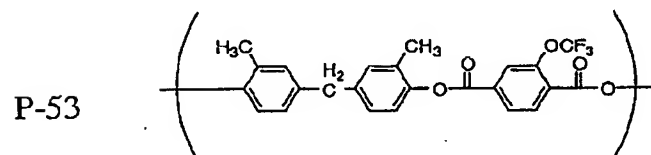
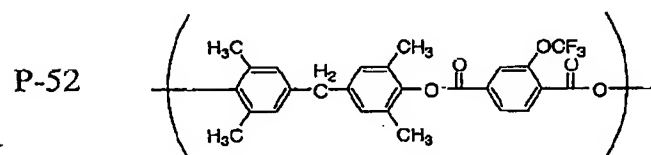
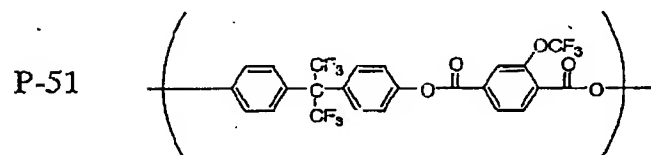
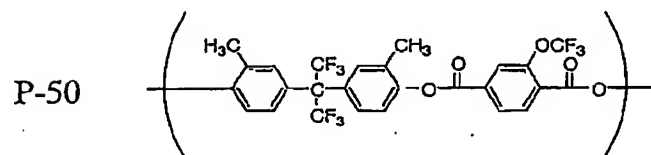
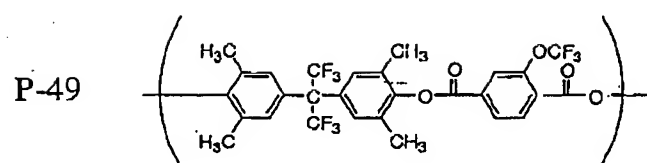
【0113】

【化22】



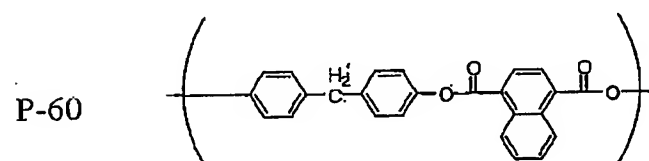
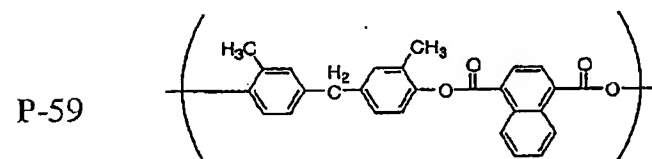
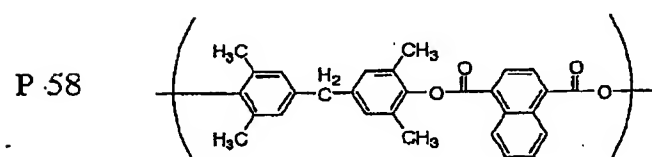
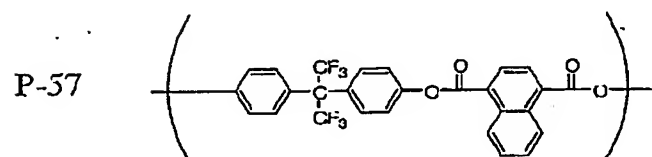
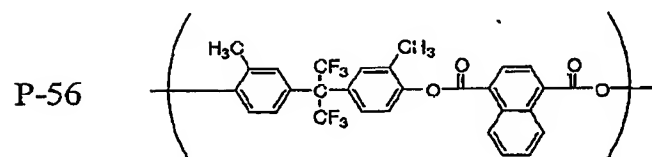
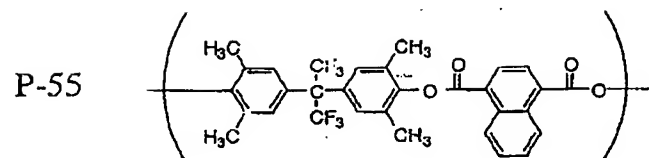
【0114】

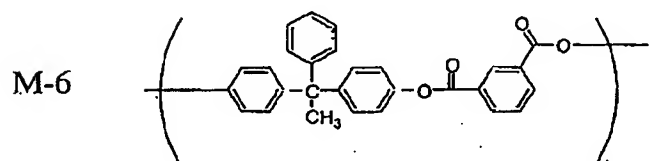
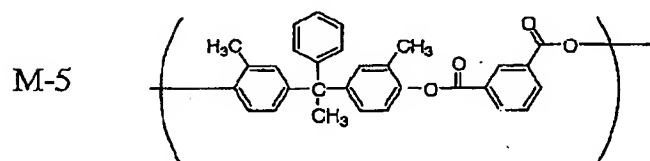
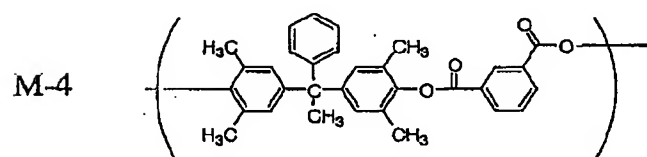
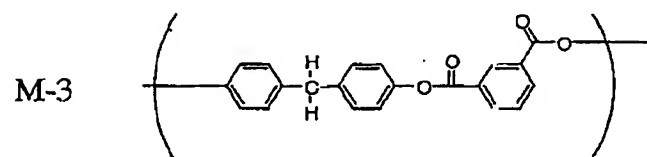
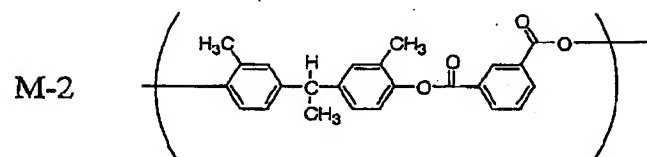
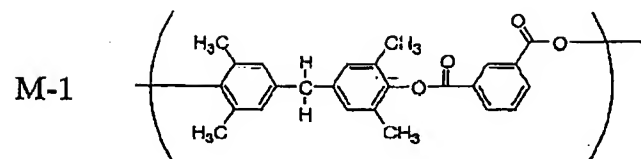
【化23】



【0115】

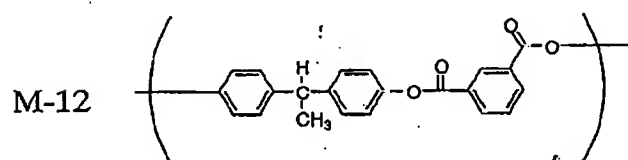
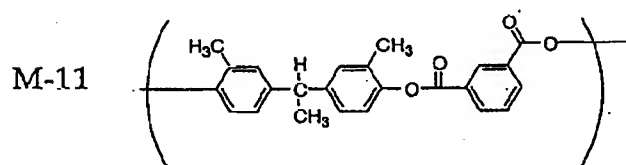
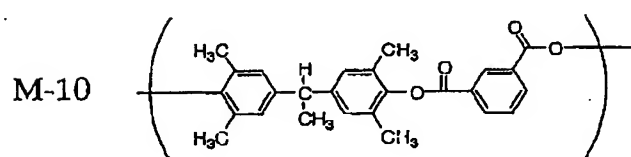
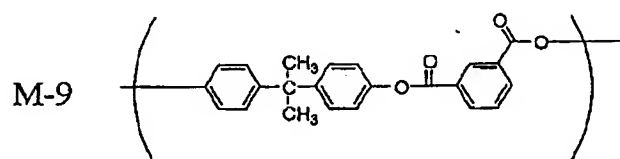
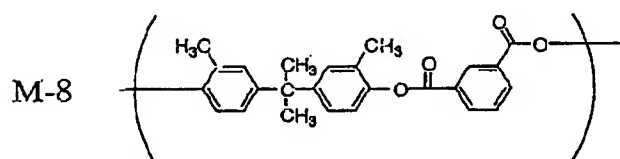
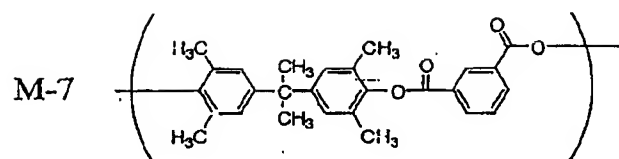
【化24】

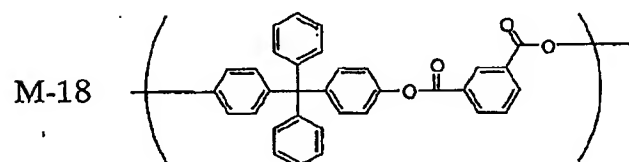
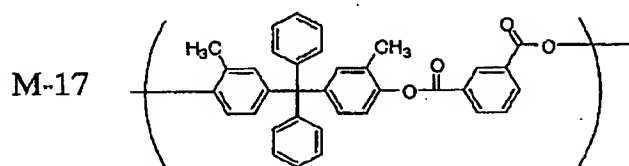
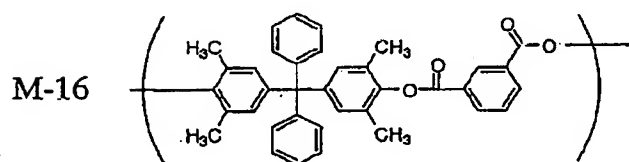
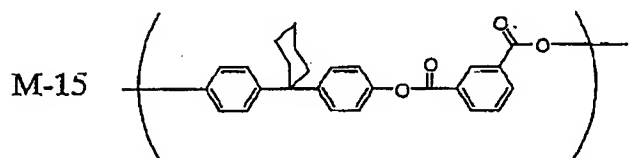
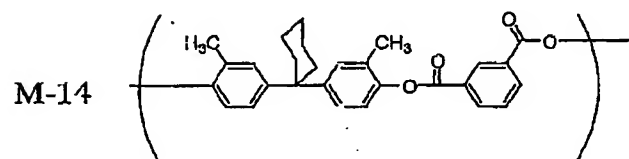
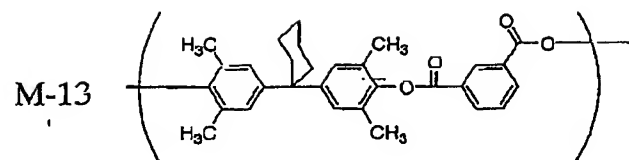




【0117】

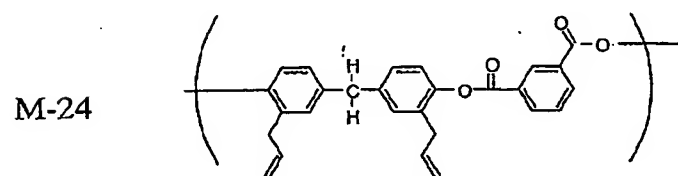
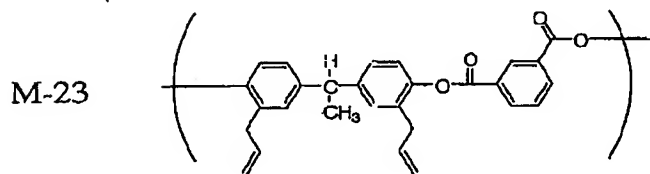
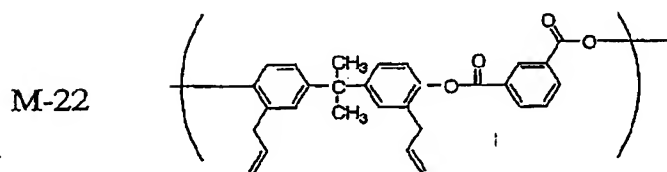
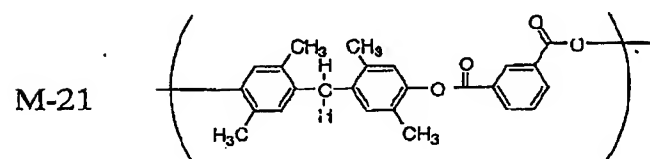
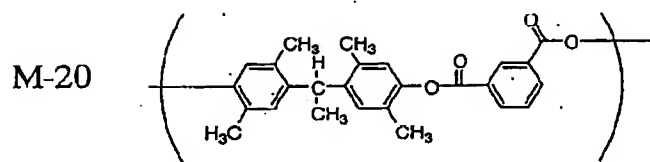
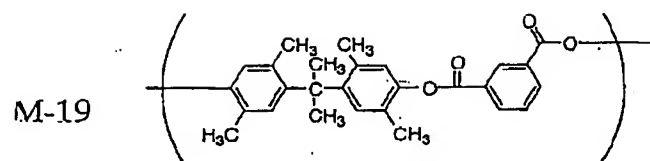
【化26】





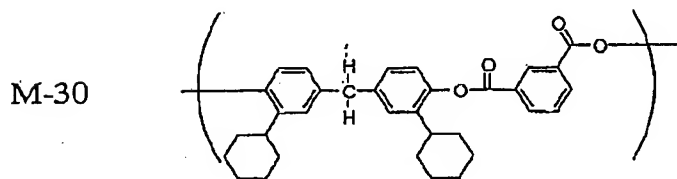
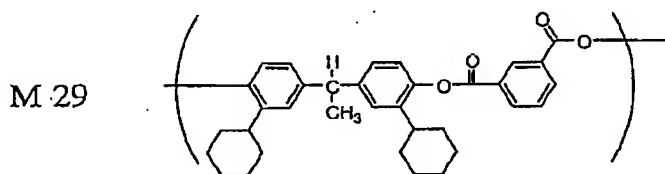
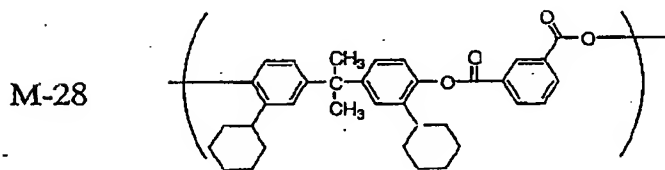
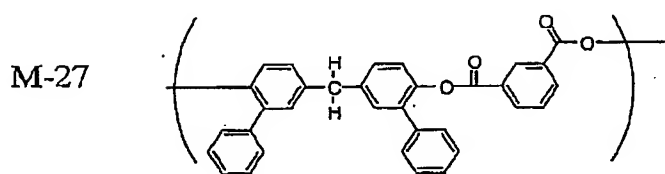
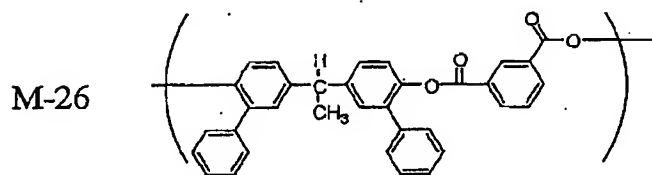
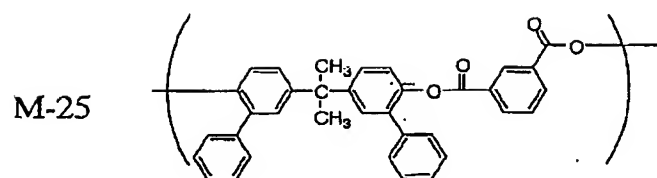
【0119】

【化28】



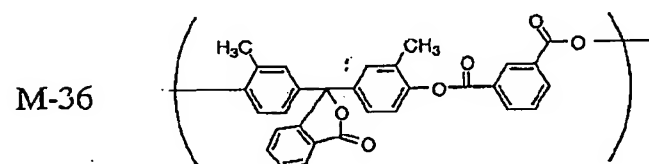
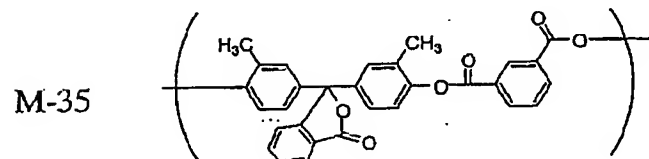
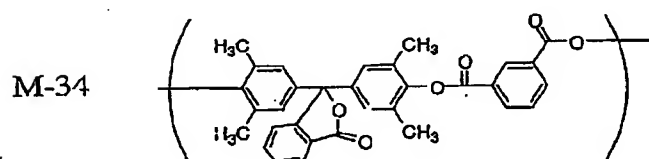
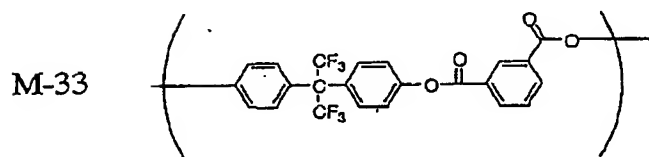
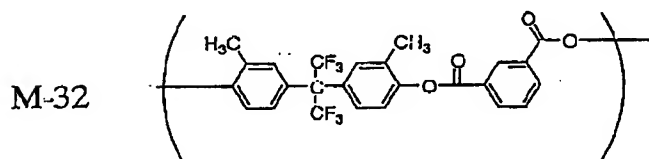
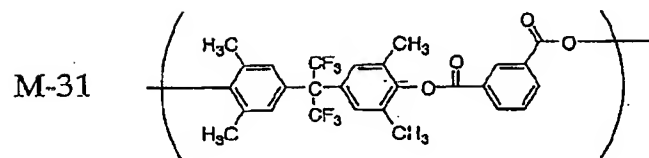
【0120】

【化29】



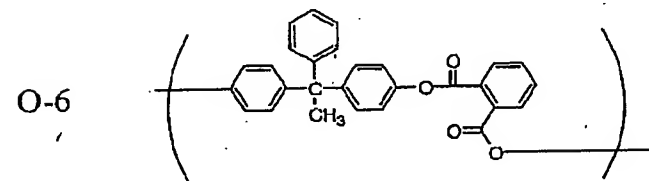
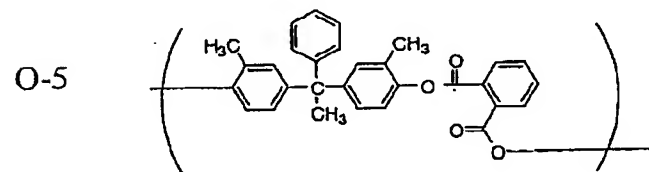
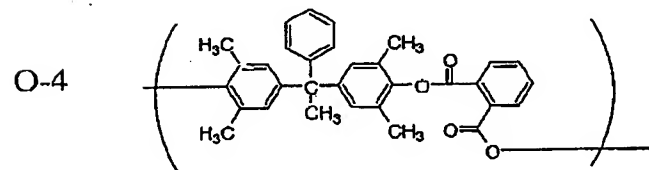
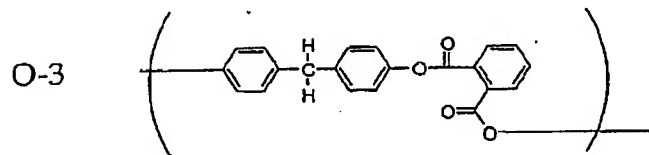
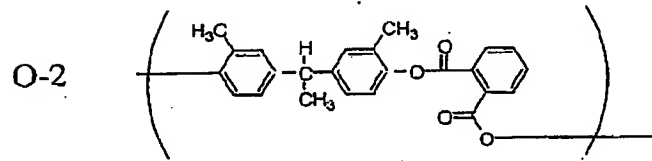
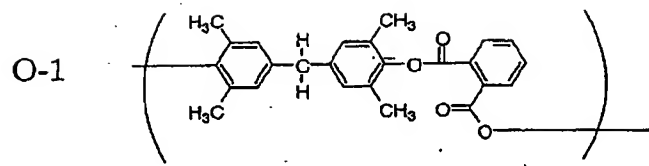
【0121】

【化30】



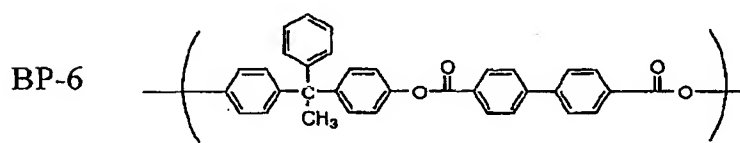
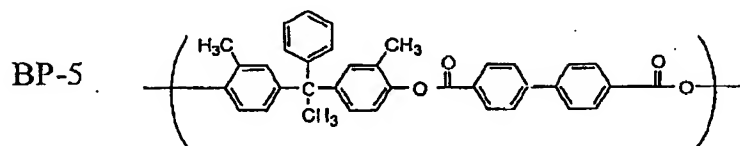
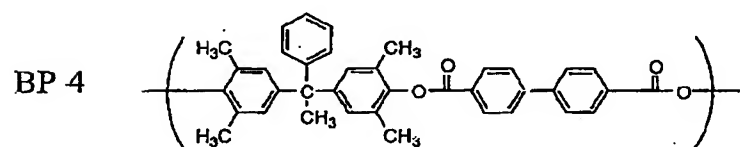
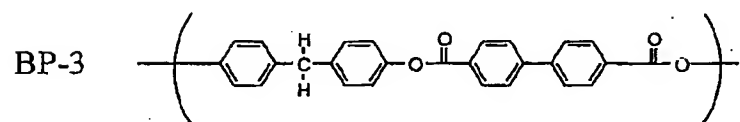
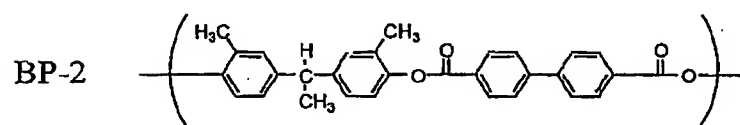
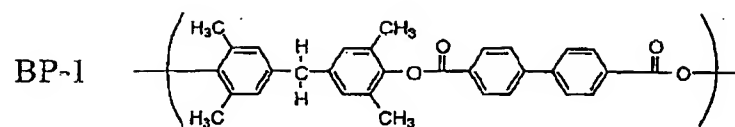
【0122】

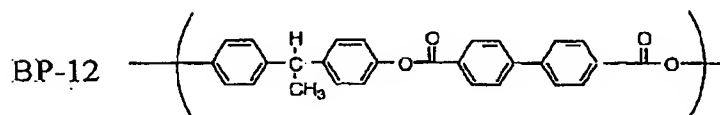
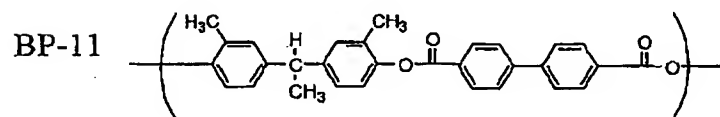
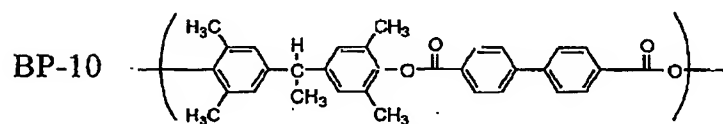
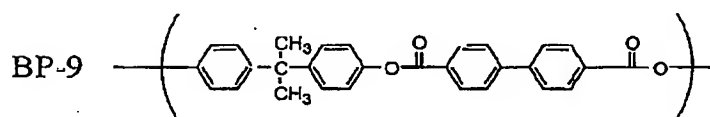
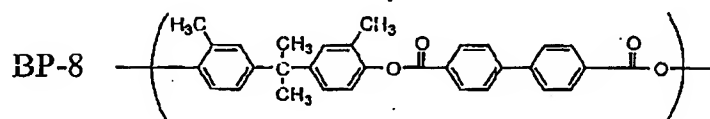
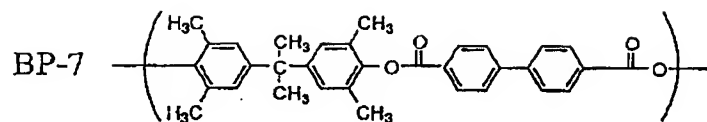
【化31】



【0123】

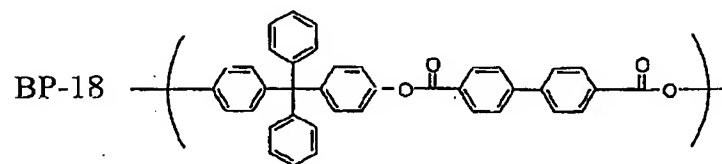
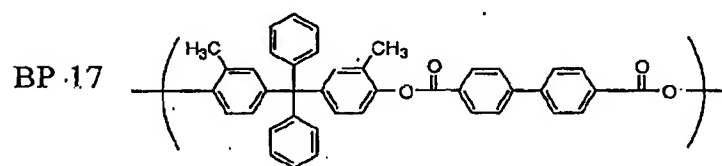
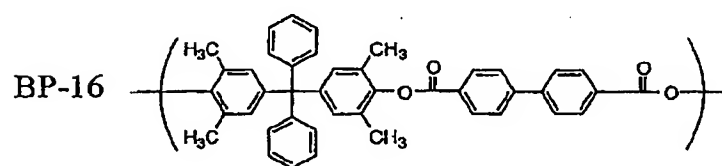
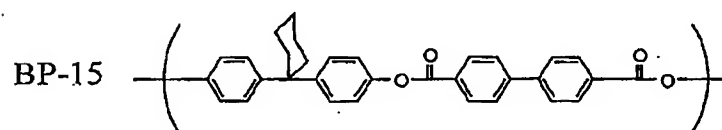
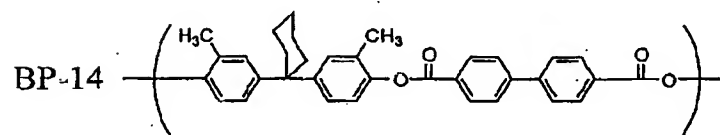
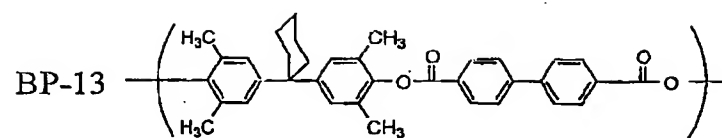
【化32】



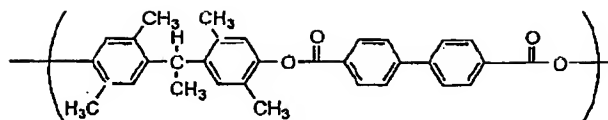


【0125】

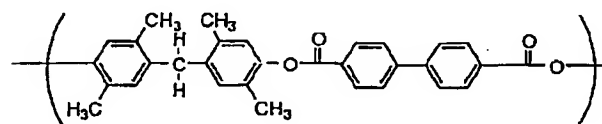
【化34】



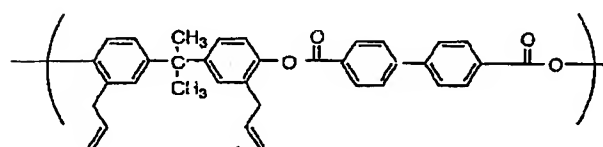
BP-19



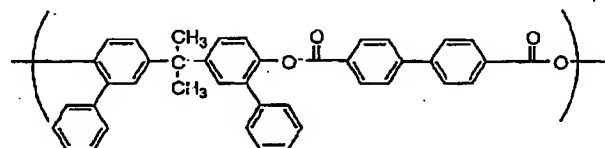
BP-20



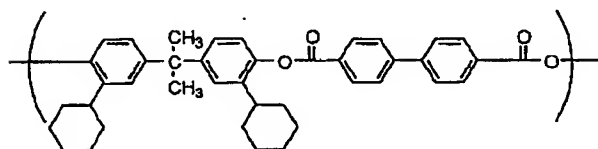
BP-21



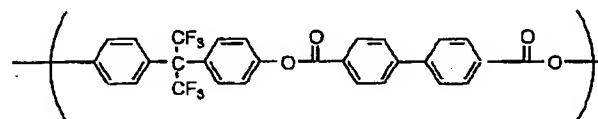
BP-22



BP-23

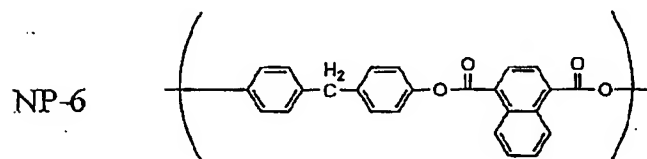
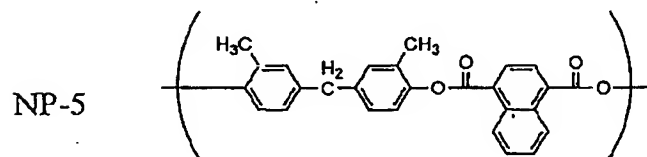
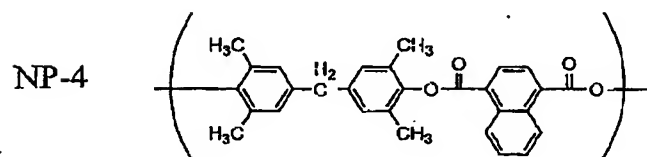
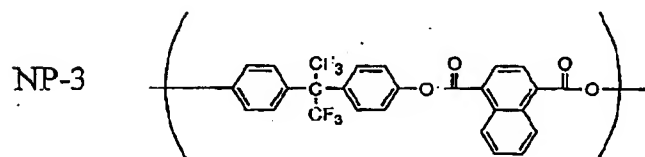
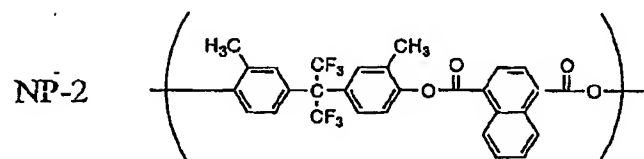
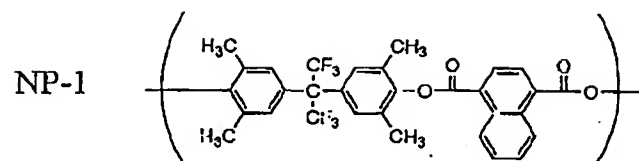


BP-24



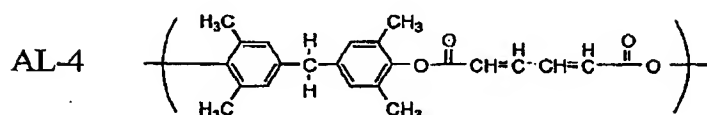
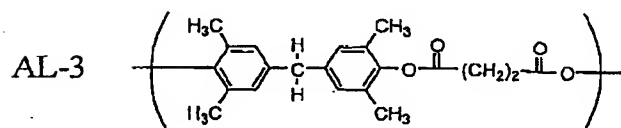
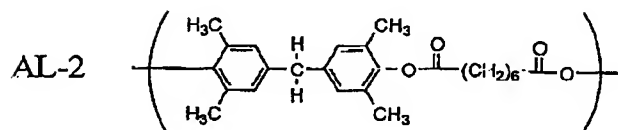
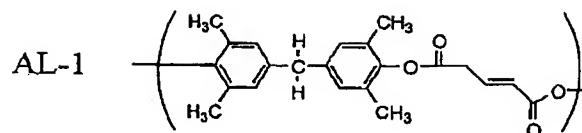
【0127】

【化36】



【0128】

【化37】



【0129】また、電荷輸送剤がポリエステル構造を含む高分子化合物の場合は、特に他のバインダー樹脂を用いなくても良いが、可とう性の改良等で混合することも行われる。通常の使用においては、低分子の電荷輸送材料化合物を用いるが、その場合の使用量は、通常電荷輸送剤100重量部に対しバインダー樹脂が通常50～1000重量部、好ましくは100～500重量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。電荷移動層の膜厚は一般に10～60 μm 、好ましくは15～45 μm 、更に好ましくは27～40 μm である。

【0130】また、本発明の効果を損なわない範囲で、バインダー樹脂としてポリエステル以外の樹脂（例えば、ポリカーボネート樹脂）を混合して用いることができるが、離型性と耐久性をより高く保つためには、ポリエステル樹脂の使用割合は、電荷移動層のバインダー樹脂全体の40%以上が好ましく、60%以上が更に好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0131】上述した、下引き層、電荷発生層、電荷移動層は、用いるバインダーや配合成分に応じて適当な溶媒に溶解または分散し、スプレー塗布法、スパイラル塗布法、リング塗布法、浸漬塗布法により設けられる。浸漬塗布法の場合には、全固形分濃度が好ましくは25～40%、粘度が好ましくは50～300センチポア

ズ、更に好ましくは100～200センチポアズの塗布液を調整する。塗布後の乾燥方法としては、熱風乾燥機、蒸気乾燥機、赤外線乾燥機及び遠赤外線乾燥機等を用いることができる。

【0132】次に、感光体に潜像を形成するために露光を行う露光装置としては、デジタル露光を行う装置が用いられるが、上記のY型オキシチタニウムフタロシアニンの吸光度を考慮すると、530～850nmのレーザー光を発する露光装置が好ましい。更に具体的には、532nm付近、635nm付近、650nm付近、780nm付近、830nm付近のレーザー光を発する露光装置が好ましい。また、これらの内、635nm付近、650nm付近、780nm付近のレーザー光を発する露光装置が好ましい。

【0133】本発明に用いられる帯電の方法としては、接触式、または感光体と帯電部材との距離が1mm以下である近接式が好ましく採用される。接触式または近接式の帯電方式は、スコロトン帯電等の非接触式帯電方式に比べ、簡易な装置によって行うことができ、装置の小型・軽量化が図りやすい利点を有する。さらに、オゾン発生量が少ないこと、帯電させるのに必要な電源を小さくできることなどからも接触式または近接式が利点を有する。このうち、近接式は感光体との接触が無く、感光体削れの点で有利である一方、近接距離の精度を保つために、硬度の成形性を必要とされる。本発明においては、感光体の電荷移動層のバインダー樹脂として、強度

の高いポリエステル樹脂を用いているので、特に接触帯電方式を採用する装置に有効である。

【0134】接触式または近接式の帯電方式に用いられる帯電装置は、金属等の導電性の芯材上に、半導電性を付与した樹脂等の帯電部材を設けたものが用いられる。帯電装置の形状としては、シート状、フィルム状、ローラ状のもの等があるが、構造的に部品点数を少なくでき、感光体の磨耗も比較的少ないローラ形状のものが好ましい。本発明に用いられる帯電装置は、下記式(III)を満たす帯電部材を有することが好ましい。ここで、帯電部材とは、帯電装置のうち導電性の芯材以外の部分をいう。

【0135】

【数3】 $\log R_{\max} - \log R_{\min} \leq 0.5$ (III)

R_{\max} : 体積抵抗値最大値 R_{\min} : 体積抵抗値最小値

【0136】帯電部材が式(III)を満たすことにより、感光体への帯電が均一になり、それに伴って、露光後の静電潜像が高精細となる。帯電部材の体積抵抗値としては、 $10^3 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましい。

【0137】本発明は、上述の、感光体、露光装置、トナーを用いる画像形成において、感光体のドット露光後の現像において、特に600dpi以上とドット数が多い場合に、トナーの体積平均粒径が3~8 μm であるトナーと組み合わせ、さらに感光体にポリエステル樹脂を結着樹脂として用いた場合に、潜像上へのトナーの付着および転写時の感光体からの離型性が共に良好になるので、高階調、高解像度の潜像を忠実に再現できるものである。更に、トナーの円形度が、0.9~1、特に0.95~1であると、鋭利な角を有さず、円形に近く、凹凸が少ない等の形状を有するため、ドット面積の小さい潜像をより完全に近い状態に再現するように現像することが可能となるものと推定される。

【0138】また更に、小粒径トナーに見られる、転写でトナー粒子にかかるクーロン力に比べて、トナー粒子の感光体への付着力(鏡像力やファンデルワールス力など)が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向も、50%円形度が0.9~1であることで改良でき、感光体に前記ポリエステル樹脂を使用することによりさらに改善できる。さらには、このようなトナーは粒形が揃っているために、粒子の形が異なることによる粒子個体内での帯電量の局在化が起りにくく、その結果、どの粒子も感光体上にほぼ均一な力で付着するので、潜像を忠実に再現するものと考えられる。

【0139】しかも、上記のオキシチタニウムフタロシアニン(III)を感光体の電荷発生物質として用いることで、感光体が高感度となり、より小型、高速、高解像度の画像形成装置に有効に適用できる。従って、本発明の画像形成方法は、600dpi以上、更には1200dpi以上の解像度を有する画像を形成する場合に特に有効であり、感光体の回転速度が1.5回/秒以上である場合に

特に有効であり、また、感光体の内径が30mm以下のドラムである場合に特に有効である。

【0140】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものでない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、重量平均分子量、ガラス転移点(T_g)、50%円形度、及びワックスの融点は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0141】体積平均粒径、個数平均粒径：ホリバ社製LA-500、日機装社製マイクロトラックUPA (ultra particle analyzer)、コールター社製コールターカウンターマルチサイザーII型(コールターカウンターと略)により測定した。

【0142】重量平均分子量(M_w)：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した(装置：東ソー社製GPC装置 HLC-8020、カラム：Polymer Laboratory 社製 PL-gel Mixed-B 10 μ 、溶媒：THF、試料濃度：0.1wt%、検量線：標準ポリスチレン)

【0143】ガラス転移温度(T_g)：パーキンエルマー社製DSC7により測定した(30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察された T_g の値を用いた)。

【0144】0.6~2.12 μm の粒子数：シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000により測定した。

【0145】50%円形度：シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における累積粒度値に相当する円形度を用いた。

円形度 = 粒子投影面積と同じ面積の円の周長 / 粒子投影像の周長

【0146】実施例A1~A3、比較例B1~B3、

(現像用トナーの製造-1(TA1))

(ワックス分散液-1) 脱塩水68.33部、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル(ユニスターH-476、日本油脂製)30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%)1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

【0147】(重合体一次粒子分散液-1) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液-1 28部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水

溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0148】

【表1】〔モノマー類〕

スチレン	79部 (5530g)
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部

〔乳化剤水溶液〕

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

〔開始剤水溶液〕

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0149】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は127,000、UPAで測定した平均粒子径は220nm、Tgは不明瞭であった。

【0150】(樹脂微粒子分散液-1) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)に15%ネオゲンSC水溶液5部、脱塩水372部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6

現像用トナーの製造-1

重合体一次粒子分散液-1	103部 (2773g : 固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	5部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-1	6.7部 (固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部 (固形分として)

【0155】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積60リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.6部)。その後攪拌しながら25分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに15分かけて60℃に昇温して1時間35分保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、5分かけて62℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから50分かけて96℃に昇温して3時間保持した。その後冷却し、戸過、水洗し、乾燥することによりトナーを得た。

【0156】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(TA1)を得た。

トナーの評価-1

部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0151】

【表2】〔モノマー類〕

スチレン	88部 (6160g)
アクリル酸ブチル	12部
アクリル酸	2部
プロモトリクロロメタン	0.5部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.4部

〔乳化剤水溶液〕

15%ネオゲンSC水溶液	2.5部
脱塩水	24部

〔開始剤水溶液〕

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0152】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は54,000、UPAで測定した平均粒子径は83nm、Tgは85℃であった。

【0153】(着色剤微粒子分散液-1) ビグメントブルー15:3の水分分散液(EP-700 Blue GA、大日精化製、固形分35%) UPAで測定した平均粒径は150nmであった。

【0154】

【表3】

重合体一次粒子分散液-1	103部 (2773g : 固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	5部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-1	6.7部 (固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部 (固形分として)

現像用トナー(TA1)のコールターカウンターによる体積平均粒径は7.2μm、粒径の5μm以下の割合は2.5%、15μm以上の割合は0.8%、粒径0.6~2.12μmの粒子数割合は0.39%、体積平均粒径の55%以下の粒径の割合は0.39%、体積平均粒径の40%以下の粒径の割合は1.37%個数%であった。また、Dv/Dn=1.13であり、50%円形度は0.95であった。

【0157】(現像用トナーの製造-2(TA2))

(ワックス分散液-2) 脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物(ユニスターM-2222S、日本油脂製)とステアリン酸ステアリルを主体とするエステル混合物(ユニスターM9676、日本油脂製)7:3の混合物30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%)1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

(重合体一次粒子分散液-2) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液-2 28部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0158】

【表4】【モノマー類】

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサジオールジアクリレート	0.9部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

【開始剤水溶液】

現像用トナーの製造-2

重合体一次粒子分散液-2	105部(固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	5部(固形分として)
着色剤微粒子分散液-2	6.7部(固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-2	2部(固形分として)

【0161】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と着色剤微粒子分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.6部)。その後攪拌しながら25分かけて51℃に昇温して1時間保持し、さらに8分かけて59℃に昇温して40分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、15分かけて61℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3.8部)を添加してから30分かけて96℃に昇温して4時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナーを得た。このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(TA2)を得た。

【0162】トナーの評価-2

現像用トナー(TA2)のコールターカウンターによる体積平均粒径は7.5 μ m、粒径の5 μ m以下の割合は1.6%、15 μ m以上の割合は0.7%、粒径0.6~2.12 μ mの粒子数割合は0.46%、体積平均粒径の55%以下の粒径の割合は0.26体積%、体積平

8%過酸化水素水溶液 9部

8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0159】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は148,000、UPAで測定した平均粒子径は207nm、T_gは55℃であった。

(樹脂微粒子分散液-2) 樹脂微粒子分散液-1と同じものを用いた。

(着色剤微粒子分散液-2) ビグメントイエロー74 20部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル7部、脱塩水73部をサンドグライNDERミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は211nmであった。

(帯電制御剤微粒子分散液-2) 4,4'-メチレンビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミド]-3-ヒドロキシナフタレン] 20部、アルキルナフタレンスルホン酸塩4部、脱塩水76部をサンドグライNDERミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は200nmであった。

【0160】

【表5】

均粒径の40%以下の粒径の割合は1.29個数%であった。また、D_v/D_n=1.14であり、50%円形度は0.96であった。

【0163】[現像用トナーの製造-3(TA3)]

(ワックス分散液-3) ワックス分散液-2と同様にして製造したものをを用いた。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

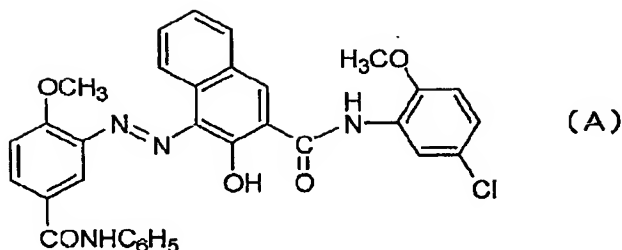
(重合体一次粒子分散液-3) ワックス微粒子分散液-3を用いて、重合体一次粒子分散液-2と同様にして製造したものをを用いた。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は119,000、UPAで測定した平均粒子径は189nm、T_gは57℃であつ

(樹脂微粒子分散液-3) 樹脂微粒子分散液-1と同じものを用いた。

(着色剤微粒子分散液-3) ビグメントレッド238(下記式(A)の化合物)20部、アルキルベンゼンスルホン酸塩2.5部、脱塩水77.5部をサンドグライNDERミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は181nmであった。

【0164】

【化38】



【0165】

粒子分散液-2と同じものを用いた。

【表6】(帯電制御剤微粒子分散液-3) 帯電制御剤微

現像用トナーの製造-3

重合体一次粒子分散液-3	104部(固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	6部(固形分として)
着色剤微粒子分散液-3	6.7部(固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-2	2部(固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.65部(固形分として)

【0166】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.8部)。その後攪拌しながら15分かけて51℃に昇温して1時間保持し、さらに6分かけて59℃に昇温して20分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.09部)の順に添加し、59℃で20分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3.7部)を添加してから25分かけて95℃に昇温して、さらに15%ネオゲンSC水溶液(固形分として0.7部)を添加して、3.5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナーを得た。

【0167】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(TA3)を得た。

トナーの評価-3

現像用トナー(TA3)のコールターカウンターによる体積平均粒径は7.8μm、体積粒径の5μm以下の割合は2.1%、15μm以上の割合は2.1%、粒径0.6~2.12μmの粒子数割合は0.80%、体積平均粒径の55%以下の粒径の割合は0.51体積%、体積平均粒径の40%以下の粒径の割合は1.85個数%であった。また、 $Dv/Dn=1.15$ であり、50%円形度は0.97であった。

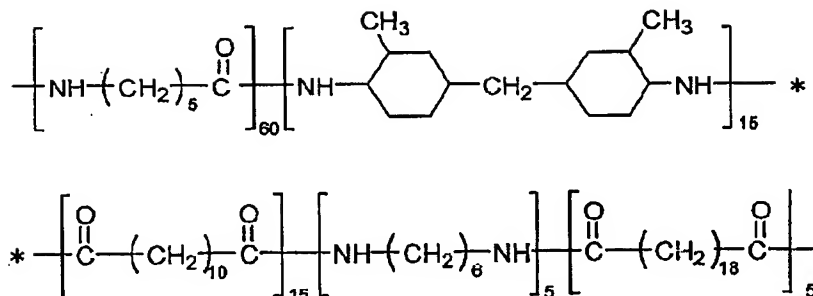
【0168】(感光体の製造例-1)

(アルマイト層)表面を鏡面仕上げした直径30mm、長さ340mm、肉厚1mmのアルミニウムシリンダーを脱脂剤、NC-#30(キザイ(株)製)の30g/l水溶液中で60℃、5分間脱脂洗浄を行なった。続いて水洗を行なった後、7%硝酸に25℃で1分間浸漬した。更に水洗後、180g/lの硫酸電解液中(溶存アルミニウム濃度7g/l)で1.2A/dm²の電流密度で陽極酸化を行ない、平均膜厚6μmの陽極化被膜を形成した。次いで水洗後、酢酸ニッケルを主成分とする高温封孔剤トップシールDX-500(奥野製薬工業(株)製)の10g/l水溶液に95℃で30分間浸漬し封孔処理を行なった。続いて水洗を行なった後、ポリエステル製スポンジを用いて被膜全面を3回、往復させてこすり洗浄を行なった。次いで水洗し乾燥した。

【0169】(下引き層)酸化チタンとして石原産業(株)製、製品名TTO-55N(結晶型 ルチル一次粒径 0.03~0.05μm)、混合アルコール(メタノール/1-プロパノール=70/30)をボールミルで16時間分散した。ここで得られた酸化チタン分散液を下記のポリアミド樹脂(PA-1)の混合アルコール(メタノール/1-プロパノール=70/30)溶液に加えた。最終的に酸化チタン/ナイロン比1/1(重量比)で固形分濃度16%の分散液を調製し、これを下引き層用分散液とした

【0170】

【化39】



【0171】上記ドラム（アルミニウム製シリンダー）を、上記下引き層用分散液に浸漬塗布し、その乾燥膜厚が0.75μmになるように下引き層を設けた（電荷発生層）

・β型オキシチタニウムフタロシアニン（β型TiOPc）の製造

フタロジニトリル97.5gをα-クロロナフタレン750ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン22mlを滴下する。滴下後昇温し、攪拌しながら200～220℃で3時間反応させた後、放冷し、100～130℃で熱時処理し、100℃に加熱したα-クロロナフタレン200mlで洗浄した。更に200mlのN-メチルピロリドンで熱懸洗処理（100℃、1時間）を3回行った。続いてメタノール300mlで室温にて懸洗しさらにメタノール500mlで1時間熱懸洗を3回行った。この様にして得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図1に示す。図1から明らかなように、ブラック角（2θ±0.2°）で4°から8°には実質的なピークはなく、9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に明瞭な回折ピークがあり、この内、26.3°のピークが最も強い。

【0172】・Y型オキシチタニウムフタロシアニン（Y型TiOPc）の製造

上述の様に製造して得られたβ型オキシチタニウムフタロシアニンをサンドグラインドミルにて20時間磨砕処理を行い、続いて水400ml、オルソジクロロベンゼン40mlの懸濁液中に入れ、60℃で1時間加熱処理を行った。この様にして得られたオキシチタニウムフタロシアニンはX線回折（CuKα線、ブラッグ-ブレンターノ集中法）において、ブラック角（2θ±0.2°）で27.3°に最大であって、鋭いピークを示した。

【0173】また、こうして得られたY型オキシチタニウムフタロシアニンを、試料ホルダとしてキャピラリーを用い、1.2085Åによる透過法X線回折を行ったところ、ブラッグ角（2θ±0.2°）21.3°（100）（但し、括弧内は21.3°のピーク強度を100としたときの相対強度）、18.9°（13）、1

4.1°（12）、11.8°（14）、11.1°（11）、9.2°（11）、7.6°（36）、7.4°（25）、5.8°（8）に回折ピークが観測された。なお、測定装置は、多連装検出器粉末X線回折装置で、装置の詳細は高エネルギー物理学研究所発行の、「放射光粉末回折実験ステーション（BL-4B）デザインレポート」（1995）、KEK Report 94-11に記載されている。測定条件は、ステップ角0.005°、4.5秒/ステップ、d値計算用波長=1.2085Åである。

【0174】・電荷発生層用塗布液の作製、および塗布上製製造例で得られたY型TiOPc 10部を、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2 150重量部に加え、サンドグラインドミルにて粉砕分散処理を行った。また、ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、商品名デンカブチラール#6000C）の5% 1,2-ジメトキシエタン溶液100部及びフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名PKHH）の5% 1,2-ジメトキシエタン溶液100部を混合してバインダー溶液を作製した。先に作製した顔料分散液160重量部に、バインダー溶液100重量部、適量の1,2-ジメトキシエタンを加え最終的に固形分濃度4.0%の分散液を調製した。このようにして得られた分散液を、上記下引き層が塗布されたアルミニウムドラム上にさらに浸漬塗布により塗布し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0175】（電荷移動層）構造式（B-5）の電荷移動材料を60部と、ポリエステル〔（P-1）と（M-1）の7：3共重合体ポリエステル樹脂（粘度平均分子量33,000）〕100部、4-メチル-2,6-ジ tert-ブチルフェノール 8部、及びシリコンオイル（信越シリコン製、KF-96）0.03部をジオキサン170部、テトラヒドロフラン400部の混合溶媒に溶解させ、塗布液を作製した。これを、上記下引き層、電荷発生層が塗布されたアルミニウムドラム上にさらに浸漬塗布により、125℃で20分間乾燥後の膜厚が20μmとなるように電荷移動層を設けた。これを感光体「PC-A1」とする。

【0176】【実施例A1】CASIO社製Color Pagepresto N4-612 I I用現像槽にトナ

ーシアントナー (TA1) を入れ、また、感光体 (PC-A1) を装着し、600 dpi の露光密度にて画像形成を行うと、下記評価項目において、解像度-1 が 12 本であり、解像度-2 が 33 μm であり、解像度-3 が 33 μm となる。

【0177】・解像度-1

プリント画像として、1mm あたり 6 本、9 本、12 本の等間隔の縦線を描くように露光し、画像形成して、1mm あたり何本の縦線かで判別できるかを目視により評価した。本数が多いほど高精細であることを示す。

・解像度-2

プリント画像として、約 80 μm 、約 55 μm 、約 40 μm の、約 33 μm の細線を描くように露光し、画像形成して評価した。より細い線まで画像形成可能なほうが、高精細であることを示す。

・解像度-3

プリント画像として、べた画像内に、約 55 μm 、約 40 μm の、約 33 μm の細線 (白抜き) を描くように露光し、画像形成して評価した。より細い線まで画像形成可能なほうが、高精細であることを示す。

【0178】[比較例 B1] 実施例 A1 において、トナーとして上記シアントナー (TA1) に代えて、N4-612 純正の混練/粉砕シアントナー (TB1) を用いた以外は、実施例 1 と同様に画像形成を行ったところ、解像度-1 が 12 本であり、解像度-2 が 33 μm であり、解像度-3 が 40 μm であった。なお、TB1 の体積平均粒径 (D_v) は 9.10 μm 、 $D_v/D_n=1.24$ 、50% 円形度は 0.93、粒径 0.6~2.12 μm の粒子数割合は 4.8% であった。

【0179】[実施例 A2] 実施例 A1 において、トナーとして上記シアントナー (TA1) に代えて、イエロートナー (TA2) を用いた以外は、実施例 A1 と同様に画像形成を行うことにより、実施例 A1 と同等の解像度の画像が得られる。

【0180】[実施例 A3] 実施例 A1 において、トナーとして上記シアントナー (TA1) に代えて、マゼンタトナー (TA3) を用いた以外は、実施例 A1 と同様に画像形成を行うことにより、実施例 A1 と同等の解像度の画像が得られる。

【0181】実施例 A4~A9、比較例 B2~B5

[現像用トナーの製造-4 (TA4~TA10)]
(着色剤分散液の作製)

イ) 着色剤分散液 A

C. I. ピグメントレッド 238 40 g に、脱塩水 155 g、アルキルベンゼンスルホン酸塩 5 g を添加しサンドグライNDERミルで 6 時間分散処理して平均粒径 0.18 ミクロンの着色剤分散液 A を得た。

【0182】ロ) 着色剤分散液 B

C. I. ピグメントブルー 15:3 60 g に、脱塩水 130 g、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

10 g を添加しサンドグライNDERミルで 6 時間分散処理して平均粒径 0.15 ミクロンの着色剤分散液 B を得た。

ハ) 着色剤分散液 C

C. I. ピグメントイエロー 74 40 g に、脱塩水 146 g、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 14 g を添加しサンドグライNDERミルで 6 時間分散処理して平均粒径 0.30 ミクロンの着色剤分散液 C を得た。

【0183】ニ) 着色剤分散液 D

カーボンブラック (三菱化学製 MA100) 40 g に、脱塩水 146 g、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 14 g を添加しサンドグライNDERミルで 6 時間分散処理して平均粒径 0.30 ミクロンの着色剤分散液 D を得た。

【0184】(ポリマー乳化液の合成) 反応器に固形分 30% のエステルワックスエマルジョン 3.4 kg、脱塩水 27 kg を入れ 90℃ に昇温し、ドデシルベンゼンスルホン酸塩 6 g、スチレン 5 kg、n-ブチルアクリレート 1.3 kg、アクリル酸 190 g、ジビニルベンゼン 26 g、トリクロロプロロメタン 32 g、8% 過酸化水素水溶液 677 g、8% アスコルビン酸水溶液 677 g を添加した。90℃ 7 時間反応を継続しスチレンアクリルポリマーからなる乳化液 (重合体一次粒子分散液) を得た。

【0185】(帯電制御剤分散液の作製) 4,4'-メチレンビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミド)-3-ヒドロキシナフタレン] 40 g に、脱塩水 160 g、アルキルナフタレンスルホン酸塩 8 g を添加しサンドグライNDERミルで 2 時間分散処理して帯電制御剤分散液を得た。

【0186】(トナーの製造)

イ) トナー (TA4)

ポリマー乳化液 300 g に着色剤分散液 16 g、帯電制御剤分散液 1.6 g を混合攪拌した。攪拌を継続しながらこの中に 0.5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 87 g を加え 60℃ に昇温し攪拌を継続した。ドデシルベンゼンスルホン酸塩 2 g を添加し 98℃ に昇温し 7 時間攪拌を継続した。得られた粒子を吸引ろ過、水洗を繰り返し送風乾燥する事によりマゼンタトナー 60 g を得た。得られた粒子をコールターカウンターを用いて粒径を測定したところ、体積平均粒径は 7.5 μm 、個数平均粒径は 6.8 μm であった。また、FPIA-2000 を用いて円形度を測定したところ、50% 円形度は 0.99 であった。また、0.6~2.12 μm の粒子の割合は 6 個数% であった。トナー 100 部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカを 1 部混合攪拌し、現像用トナーを得た (これを TA4 とする)。

【0187】ロ) トナー (TA5)

トナー (TA4) で使用した着色剤分散液 A の代わりに

着色剤分散液Bを使用する以外はトナー(TA4)と同様に製造したところ、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $6.9\mu\text{m}$ 、50%円形度0.99、0.6~2.12 μm の粒子の割合が4個数%であるシアントナー57gを得た。トナー(TA4)と同様に外添処理を実施し現像用トナーを得た(これをTA5とする)。

【0188】ハ)トナー(TA6)

トナー(TA4)で使用した着色剤分散液Aの代わりに着色剤分散液Cを使用する以外はトナー(TA4)と同様に製造したところ、体積平均粒径 $7.3\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $6.3\mu\text{m}$ 、50%円形度0.99、0.6~2.12 μm の粒子の割合が3個数%であるイエロートナー57gを得た。トナー(TA4)と同様に外添処理を実施し現像用トナーを得た(これをTA6とする)。

【0189】ニ)トナー(TA7)

トナー(TA4)で使用した着色剤分散液Aの代わりに着色剤分散液Dを使用する以外はトナー(TA4)と同様に製造したところ、体積平均粒径 $7.3\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $6.3\mu\text{m}$ 、50%円形度0.98、0.6~2.12 μm の粒子の割合が4個数%であるブラックトナー57gを得た。トナー(TA4)と同様に外添処理を実施し現像用トナーを得た(これをTA7とする)。

【0190】ホ)トナー(TA8)

トナー(TA4)で使用した、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の量を50gに変更する以外はトナー(TA4)と同様に製造したところ、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $5.3\mu\text{m}$ 、50%円形度0.98、0.6~2.12 μm の粒子の割合が7個数%のマゼンタトナー60gを得た。トナー(TA4)と同様に外添処理を実施し現像用トナーを得た(これをTA8とする)。

【0191】ヘ)トナー(TA9)

25℃から60℃への昇温時間を2時間から30分に変更する以外はトナー(TA4)と同様に製造したところ、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $6.2\mu\text{m}$ 、50%円形度0.98、0.6~2.12 μm の粒子の割合が16個数%のマゼンタトナー60gを得た。トナー(TA4)と同様に外添処理を実施し現像用トナーを得た(これをTA9とする)。

【0192】ト)トナー(TA10)(比較用トナー)

ポリエステル樹脂(Tg=60℃、Sp=135℃、1%架橋)94部に、ピグメントブルー15:3を40%含有する前記ポリエステル樹脂のマスターバッチ10部、帯電制御剤として4-4'メチレンビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミド)-3-ヒドロキシナフタレン]、1部を熔融混練した後、粉碎分級して、体積平均径 $9.5\mu\text{m}$ 、個数平均径7.5ミクロン、50%円形度0.94のシアントナーを得た。トナー(TA

4)と同様に外添処理を実施しトナーを得た(これをトナーTA10とする)。

【0193】(感光体の製造例-2)(比較感光体: β 型TiOPcを使用)

アルマイト層、下引き層までは感光体の製造例-1と同様に行った。

(電荷発生層)感光体の製造例-1の電荷発生層の製造において、Y型TiOPcの代わりに β 型TiOPcを用いた以外は、同様にしてアルマイト層上に電荷発生層を設けた。

【0194】(電荷移動層)感光体の製造例-1の電荷移動層の製造と同様にして、電荷発生層上に電荷移動層を設けた。これを感光体「PC-B1」とする。

【0195】(感光体の製造-3)感光体の製造-1において、電荷移動層のバインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製 ユーロピン Z200)を用いた以外は、感光体の製造-1と同様にして積層型感光層を有する感光体を得た(これをPC-B2とする)。

【0196】(評価法)以上のようにして得られた感光体PC-A1、PC-B1、及びPC-B2をCASI O社製Color Pageprest oN4-612 IIに搭載した600dpiの露光密度にて画像形成して、以下の項目について評価した。結果を第1表に示す。

【0197】(A)階調性

画像濃度が網点の面積率で10段階の濃度を判別できるような画像モードを有したプリントローラを接続し、プリント画像が何段階まで判別できるかを評価した。

(B)解像度-1

プリント画像上に1mmあたり等間隔の縦線をもうけて評価した。600dpiでは、6本、9本、12本もうけて評価した。

【0198】(C)解像度-2

プリント画像上に直径50 μm の孤立ドットの再現性により評価した。

A:再現性極めて良好

B:良好

C:解像力不充分

【0199】(D)画質

2000枚耐久試験後のカブリの有無を評価した。

A:初期と変化なし

B:初期に比べカブリがやや増加

C:初期に比べカブリが顕著に増加

【0200】

【表7】

第1表 (600dpiでの評価)

	トナ ー	感光体	階調性 (判別可)	解像度-1 (判別可)	解像度 -2	画質
実施例 A4	TA4	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
実施例 A5	TA5	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
実施例 A6	TA6	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
実施例 A7	TA7	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
実施例 A8	TA8	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
実施例 A9	TA9	PC-A1	9段階まで	12本まで	A	A
比較例 B2	TA10	PC-A1	8段階まで	12本まで	B	A
比較例 B3	TA4	PC-B1	8段階まで	12本まで	B	A
比較例 B4	TA4	PC-B2	9段階まで	12本まで	A	B
比較例 B5	TA8	PC-B2	9段階まで	12本まで	A	B

【0201】(感光体の機械特性評価)

【実施例C1】

【0202】(感光体の製造例-4) 感光体の製造例-1で使用したアルミドラムの代わりに表面がアルミ蒸着層になっているポリエステルフィルムを使用し、浸漬塗布の代わりにコーター塗布機を使用した以外は感光体(PC-A1)と同様に製造し、シート状感光体を得た。これを感光体(PC-A2)とする。

【摩擦試験】トナーTA4を上述のフィルム状感光体PC-A2の上に0.1mg/cm²となるよう均一に乗せ接触させる面にクリーニングブレードと同じ材質のウレタンゴムを1cm幅に切断したものをうい45度の角度で用い、荷重200g、速度5mm/s、ストローク20mmでウレタンゴムを100回移動させたときの100回目の動摩擦係数を協和界面化学株式会社製自動摩擦摩耗試験機DFPM-SSで測定した。結果を第2表に示す。

【0203】【摩擦試験】上述のフィルム状感光体PC

第2表

	感光体	摩擦係数	テーパー 摩耗量
実施例 C1	PC-A2	0.48	3.3 mg
比較例 D1	PC-B3	0.60	6.4 mg

【0207】

【発明の効果】上述した特定のチタニルフタロシアニンを感光体に用いて、デジタル露光、及び特定の体積平均粒径のトナーと組み合わせる事により、高階調、高解像度の画像が得られることができる。また、本発明は、小

ーA2を直径10cmの円状に切断しテーパー摩耗試験機(東洋精機社製)により、摩耗評価を行った。試験条件は、23℃、50%RHの雰囲気下、摩耗輪CS-10Fを用いて、荷重なし(摩耗輪の自重)で1000回回転後の摩耗量を試験前後の重量を比較することにより測定した。結果を第2表に示す。

【0204】【比較例D1】

【0205】(感光体の製造例-5) 感光体の製造例-4において、電荷移動層のバインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製 ユーロピン Z200)を用いた以外は、感光体(PC-A2)と同様に製造しシート状感光体を得た。これを感光体(PC-B3)とする。実施例C1のフィルム状感光体PC-A2に代えてPC-B3を用いた以外は、実施例C1と同様に機械特性を評価した。結果を第2表に示す。

【0206】

【表8】

型、高速の電子写真装置に有利に適用できる。

【0208】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いられる画像形成装置の一例の概略図である。

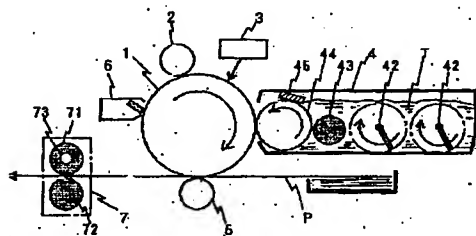
【図2】 本発明に用いられるタンデム型フルカラー画像形成装置の一例の主要構成部の概略図である。

【符号の説明】

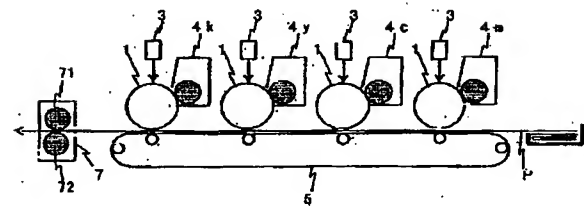
- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像槽
- 4 k ブラック現像槽
- 4 y イエロー現像槽
- 4 c シアン現像槽
- 4 m マゼンタ現像槽

- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 44 現像ローラ
- 45 規制部材
- 71 上部定着部材
- 72 下部定着部材
- T トナー
- P 記録紙

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 智子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AB06 CA14 EA03
EA05 EA07 EA10
2H068 AA13 AA19 BA39 BB23 BB27